

文章编号: 1000-7032(2021)07-0953-23

金属硫族簇基半导体中的 Mn^{2+} 发光

林 坚^{1*}, 陈德睢², 沈家辉¹, 曾培勇¹

(1. 苏州科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;

2. 浙江大学化学系 浙江省激发态材料重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 锰离子相对稳定的发光特性及锰掺杂荧光粉的成功使得人们对锰离子发光的研究热情不减。本文综述了 Mn^{2+} 掺杂金属硫族簇基半导体中团簇结构、组分关联的 Mn^{2+} 发光特性。金属硫族簇基半导体具有原子级的精确结构, 为探究 Mn^{2+} 发光的精确“构效关系”提供了理想模型。在 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体中, Mn^{2+} 附近键长和团簇组装方式的差异决定了 Mn^{2+} 配位场强的变化, 进而影响 Mn^{2+} 发光波长的变化。在 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族纳米团簇中, Mn^{2+} 的聚集形式和聚集体中 Mn^{2+} 的数量决定了 Mn-Mn 耦合相互作用的大小, 直接影响 Mn^{2+} 发光效率、寿命及激发特性。

关键词: 金属硫族化合物; 锰掺杂; 半导体

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210047

Luminescence of Mn^{2+} in Metal Chalcogenide Cluster-based Semiconductors

LIN Jian^{1*}, CHEN De-sui², SHEN Jia-hui¹, ZENG Pei-yong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

2. Zhejiang Key Laboratory for Excited-state Materials, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

* Corresponding Author, E-mail: linjian@mail.usts.edu.cn

Abstract: The relatively stable luminescence properties of manganese ions and the success of manganese doped phosphors benefit the continuous study on the luminescence properties of manganese ions. In this paper, cluster structures and component-related luminescence properties of Mn^{2+} ions in the Mn^{2+} doped metal chalcogenide cluster-based semiconductors are reviewed. Metal chalcogenide cluster-based semiconductors with precisely structure in atomic level, provide an ideal model for exploring the precise “structure-property relationship” corresponding to the luminescence of Mn^{2+} ions. In the Mn^{2+} doped metal chalcogenide cluster-based semiconductors, the difference of bond length near Mn^{2+} ions and the assembly mode of clusters determine the change of Mn^{2+} coordination field intensity, further affect the change of Mn^{2+} ion emission wavelength. In the Mn^{2+} doped metal chalcogenide nanoclusters, the aggregation form of Mn^{2+} ions and the number of Mn^{2+} ions in the aggregate determine the magnitude of Mn-Mn coupling interactions, which directly affect the luminescence efficiency, lifetime, and excitation characteristics of Mn^{2+} ions.

Key words: metal chalcogenides; manganese doping; semiconductor

收稿日期: 2021-01-31; 修订日期: 2021-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(22001187); 江苏省高等学校自然科学研究项目(20KJB150032)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(22001187); Natural Science Research Foundation of Jiangsu Higher Education Institutions(20KJB150032)

1 引 言

金属硫族胶体纳米晶半导体具有发光效率高、发光峰位随组分和尺寸可调等优异的光致发光性能,有望在生物标记、显示照明等领域发挥重要作用^[1-3]。金属硫族簇基半导体以其独特的结构、组分特性引起了合成化学家的关注。这类材料能以尺寸和组分可调的纳米团簇为基本构筑单元自组装形成结构多样的晶态半导体,如整合有半导体特性的类沸石结构^[4]、带有周期性纳米孔洞的二维结构^[5]、孤立纳米团簇堆积而成的超晶格^[6]等。金属硫族簇基半导体具有与 II-VI 或 I-III-VI 族半导体纳米晶近似的结构,可定义为“超小量子点”。图 1 以唯象的方式比较了 II-VI 族体相半导体、量子点、金属硫族超四面体团簇 (MC-SC) 各自的结构特点^[7]。传统胶体量子点尺寸分散、表面原子结构不规则、纳米晶核与表面配体界面结构不清晰、缺陷/杂质位随机分布。而 MCSC 拥有更为精细的结构特点,如达到原子级别的尺寸均一性、结构精确、掺杂原子分布有序。金属硫族簇基半导体这些特性为广泛而深入地理解局部精确结构与位置/尺寸依赖特性之间的联系提供了可靠模型。加州大学河滨分校冯萍云教授课题

组在该研究领域做出了重要贡献^[4,6-11],苏州大学吴涛教授课题组则在金属硫族簇基半导体功能化领域开展了一系列的工作^[12-20]。

金属硫族簇基半导体中多变的团簇尺寸、组分及团簇组装方式为这类材料光电性能的精确调控提供了便利。杂质原子的引入能够实现金属硫族簇基半导体的精确掺杂,这利于精确“构效关系”的研究^[7]。在常见的过渡金属掺杂剂中, Mn^{2+} 独特的光学、磁学性能使其成为半导体掺杂领域的重点研究对象^[21-27]。以团簇尺寸、组分及团簇组装方式各异的金属硫族簇基半导体为掺杂主体, Mn^{2+} 在主体晶格内展现出与掺杂位点、 Mn^{2+} 聚集方式、团簇组装方式紧密相关的发光特性^[28-35]。这些精确“构效关系”的建立为揭示 II-VI 族半导体中 Mn^{2+} 的发光规律提供了更为直接的研究方法。锰离子在不同介质中的发光规律已被广泛研究,锰离子的价态及发光特性在不同掺杂主体中不尽相同^[36-39],已有理论模型可初步预测不同基质中锰离子的发光特性^[40-41]。因而在介绍有关 Mn^{2+} 掺杂金属硫族簇基半导体的研究工作之前,有必要对不同介质中锰离子发光的研究进展及主要发光规律作简要介绍,这有助于我们理解 Mn^{2+} 在金属硫族簇基半导体中的发光机理及调控特性。

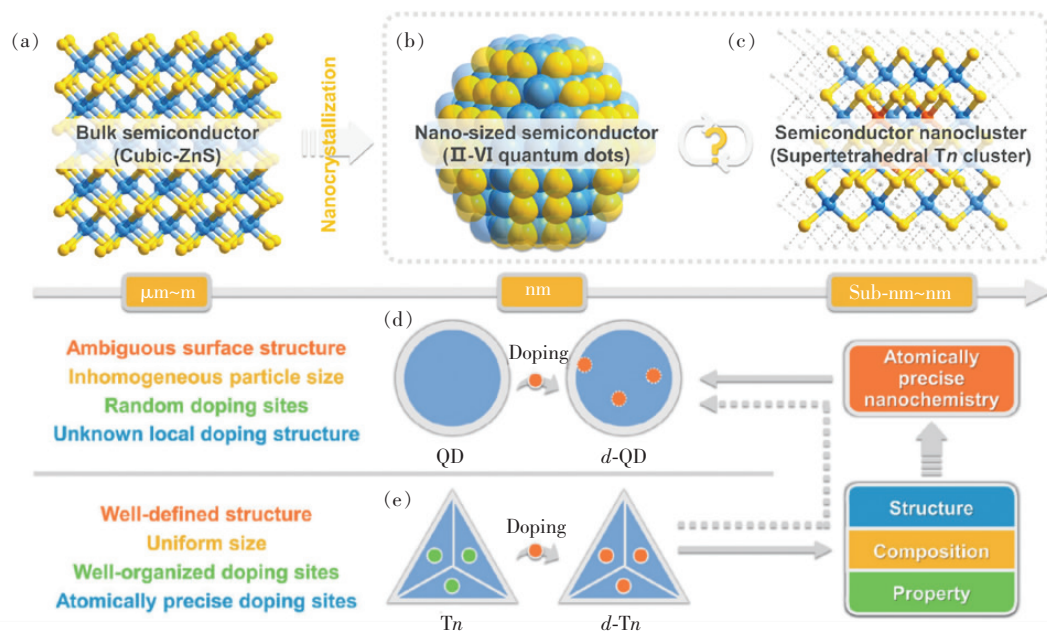


图 1 II-VI 族半导体体相材料(a)、量子点(QDs)(b)与 T_n 型金属硫族超四面体团簇 (MCSC)(c) 的演化关系图;(d) - (e) T_n 团簇较 QDs 在原子级精确掺杂合成化学中的结构优势^[7]。

Fig. 1 Evolutionary relationship of bulk II-VI semiconductor(a), II-VI group QD(b), and T_n -type MCSC(c). (d) - (e) Structural advantages of the T_n cluster over QDs in developing atomically precise nanochemistry^[7].

随着固态照明技术的出现,具有特定发光性能的荧光材料受到越来越多科技工作者的重视。其中,金属离子掺杂发光技术引领了一系列新型荧光粉的开发和商用化。对无稀土荧光粉的商业需求使得锰离子掺杂荧光粉的研究逐渐成为发光领域的研究热点^[36-39]。近年来,对各类锰离子发光体系持续深入的研究使得锰离子新的发光特性与应用不断涌现^[42-50]。

锰离子常见的掺杂主体包括氧化物、卤化物、硫化物等。氧化物组分、结构变化多样,其掺杂的锰离子可发射绿光、黄光、橙光、红光。卤化物中锰离子的掺杂主要集中在氟化物,其掺杂的锰离子主要发射橙光、红光或近红外光。这两类掺杂主体是商用荧光粉的重要载体,它们的重要特征是锰离子常常存在于体相晶格中。已有较多研究者对锰离子掺杂的不同荧光粉材料作了详细的综述报道^[36-39]。此外,以锰离子为发光中心的锰配合物亦受到了广泛的关注,南京邮电大学的赵强等对发光二价锰配合物的合成方法、特性及其在光电领域的应用作了相应的总结^[50]。随着卤化物钙钛矿光电材料研究的兴起,锰离子掺杂的研究主体逐渐由氟化物向其他结构的卤化物转变。伴随主体结构的变化,掺杂锰原子由氟化物中的四价变为二价^[42,44]。特殊情况下,卤物体系中锰离子由占比较少的杂质原子可转变为完全占据主体晶格的原子,最终形成特殊的锰配合物^[49-50]。

锰离子的各类掺杂主体中,氧化物、硫化物中锰离子与硫族元素形成共价键,而卤化物中锰离子则与卤素离子形成离子键。基于应用需求,锰掺杂的氧化物荧光粉多采用固相反应合成,而氟化物荧光粉多采用湿化学方法合成,合成方法决定了这两类材料的研究以体相为主。金属硫族化合物本征的半导体特性是其成为发光领域研究热点的重要原因。与氧化物相比,金属硫族化合物结构相对单一,其研究对象往往集中在具有闪锌矿或纤锌矿结构的II-VI族半导体,且这些化合物中金属离子仅形成四配位的结构。此外,它们具有比氧化物更窄的禁带宽度,能够有效降低实现锰离子发光时激发主体材料所需的能量。有关金属硫族化合物的研究集中在尺寸、组分依赖的发光性能调控方面,相应的合成方法主要采用胶体化学法。主体晶格由体相微米尺寸延伸至纳米尺

寸为锰掺杂金属硫族化合物的研究提供了更多的调控手段。此外,II-VI族胶体纳米晶的溶液加工特性赋予了锰掺杂纳米晶更多的应用潜力。

大量研究表明发光锰离子主要以 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 两种价态存在于特定的配位环境中,此处仅讨论 Mn^{2+} 离子的发光特性。 Mn^{2+} 离子的吸收、发光特性与其外壳层 3d 电子的 d-d 跃迁相关,其特征发光源于自旋禁阻的 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁。 Mn^{2+} 离子的 d-d 跃迁是完全禁阻的,因此 Mn^{2+} 离子的发光主要通过主体晶格与 Mn^{2+} 离子之间的能量转移实现。 Mn^{2+} 离子不仅存在于四配位的四面体(T_d) 场中,也存在于八面体(O_h) 中。锰离子 3d 壳层电子所处的 d 轨道在不同晶体场中的分裂能力不同,这是实现锰离子发光性能调控的物理基础。锰离子所处的晶体场越强对应的 3d 轨道分裂越大,导致产生自发辐射的两个轨道能级差越小,对应的发光波长越长。根据晶体场理论,在主体晶格原子相同的情况下, O_h 场强度远大于 T_d 场。根据主体晶格特点, Mn^{2+} 离子可选择性地处于 O_h 或 T_d 场中,这使得 Mn^{2+} 的发光几乎囊括蓝光外的所有可见光。合肥科技大学屈冰雁等通过锰离子发射峰能量、 Mn^{2+} 离子与配体离子间平均键长、配体轨道能等构建了新的参数,可得到线性预测模型,这使得锰发光预测的模型更为直观^[41]。

上述锰离子的发光特性可由 Tanabe-Sugano (田边-菅野) 图较好地概括,即随着晶体场强的变化(横坐标)锰离子 3d 电子轨道能量(纵坐标)相应地变化。如图 2 示意了 $d^5 Mn^{2+}$ 离子在田边-菅野图上的唯象模型^[47]。在较弱的 T_d 配位场中, Mn^{2+} 离子主要发射绿光;在较强的 T_d 或 O_h 配位场中, Mn^{2+} 离子主要发射橙光、红光或近红外光。能与锰离子配位的原子众多,涉及 V-VII 族元素中的 N、P、O、S、Se、F、Cl、Br、I 等。调节与锰离子配位原子的种类必然引起对应晶体场的变化,这在理论上可实现锰离子发光性能的调控。

锰离子掺杂荧光粉的发光是晶格中所有锰离子发光统计平均的结果,探究发光锰离子精确“构效关系”时却需要着重考虑锰离子局部的配位场环境。虽然田边-菅野图可唯象地判断锰离子在不同主体晶格中的发光波长,但是一些锰离子的发光特性却与理想的配位场模型预测结果不

符。此外,田边-菅野图亦不能有效解释锰离子发光寿命、激发等相关特性。实际情况中,处于主体晶格中的锰离子发光特性不仅受配位原子的直接影响,而且受与锰离子未直接配位原子的间接影响。解释上述现象的有效方法是开发更多锰离子发光相关的体系,尽可能地建立锰离子发光相关的精确“构效关系”。

实现锰离子发光相关的精确“构效关系”研究前提是:精确调控并表征锰离子附近的配位原子种类及结构(对称性、键长、锰离子聚集形式)。在体相硫化物或胶体纳米晶中,无法精确调控锰离子的局部配位环境。基于金属硫族簇基半导体的晶态材料可通过单晶 X 射线衍射(SCXRD)精确表征原子级结构与组分分布,这不仅为探究锰离子发光相关的精确“构效关系”提供了理想模型,而且为金属硫族半导体中锰离子发光性能的调控提供了实验依据。本文着重总结了 Mn^{2+} 离子在不同金属硫族簇基半导体中的发光规律,并穿插对比了 Mn^{2+} 离子在 II-VI 族半导体纳米晶中的发光特性。根据 Mn^{2+} 掺杂金属硫族簇基半导体主体晶格特点,从结构、组分依赖的 Mn^{2+} 离子发光、 Mn^{2+} 离子聚集态对自身发光性能影响、潜在应用等三个方面作了详细的介绍。

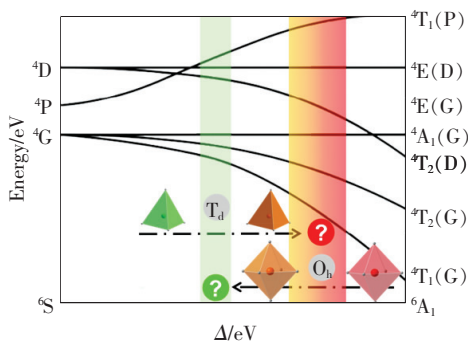


图 2 $d^5 Mn^{2+}$ 田边-菅野图的唯象模型(颜色区域代表 Mn^{2+} 在四面体或八面体场中的相对位置)^[47]

Fig. 2 Phenomenological model of the Tanabe-Sugano diagram for a $d^5 (Mn^{2+})$ ion. Colored areas show relative locations of tetrahedral and octahedral Mn^{2+} fields^[47].

2 金属硫族簇基半导体中的 Mn^{2+} 发光

2.1 结构、组分依赖的 Mn^{2+} 离子发光

2013 年,苏州大学吴涛等报道了一例具有特殊金属空位的金属硫族簇基半导体晶态材料:

ISC-10-CdInS ($[Cd_6In_{28}S_{52}(SH)_4]^{12-} \cdot [H^+ - DBN]_8 \cdot [H^+ - PR]_4$, DBN: 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯, PR: 哌啶)。该材料中金属空位精确分布于以孤立团簇 $Cd_6In_{28}S_{52}(SH)_4$ 为重复单元的周期性晶格中(图 3)。利用后掺杂的方式, Cu^+ 离子可在主体晶格中实现原子级精确掺杂(能用 SCXRD 进行结构解析),掺杂前后 ISC-10-CdInS 展现出明显不同的光电流响应能力^[51],这为锰离子发光相关的精确“构效关系”研究提供了动力。

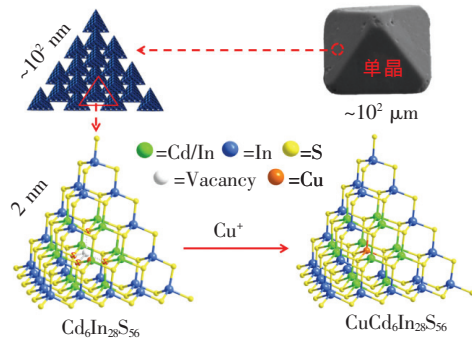


图 3 ISC-10-CdInS 周期性结构及其单铜掺杂示意图^[51]

Fig. 3 Schematic diagram of periodic structure and mono-copper doping of ISC-10-CdInS^[51]

利用后掺杂的方式向 $Cd_6In_{28}S_{56}$ 团簇中心金属空位引入 Mn^{2+} 离子,可有效调控 ISC-10-CdInS 的光致发光行为。未掺杂的 ISC-10-CdInS 表现出缺陷相关的蓝绿光发射特性(发射峰随激发波长的变化而变化),其最大激发为 420 nm,最大发射为 490 nm。随着少量 Mn^{2+} 的引入,ISC-10-CdInS 在 490 nm 及 630 nm 处同时出现发射峰,且 630 nm 处的发射峰不随激发波长的变化而变化^[28]。逐步增加 Mn^{2+} 的掺杂量,可有效抑制主体晶格相关的发光,630 nm 处的发射强度随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加而提升(图 4)。主体材料 ISC-10-CdInS 的荧光寿命在 $\sim 10^2$ ns 量级,随着 Mn^{2+} 的引入,主体晶格缺陷相关的发光被抑制,发光形式由荧光向磷光转变。 $d^5 Mn^{2+}$ 离子的发光与自旋跃迁禁阻的 $4T_1 \rightarrow 6A_1$ 跃迁相关, Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-CdInS 的发光需要 Mn^{2+} 离子与主体晶格之间通过能量转移的间接激发方式实现。

ISC-10-CdInS 中 Mn^{2+} 离子的发光(630 nm)区别于其在 II-VI 族半导体中的橙光(< 600 nm)发射特性。2010 年,中科院高能物理所高学云等在制备 MnS-CdS 异质结的过程中发现, Mn^{2+} 离子

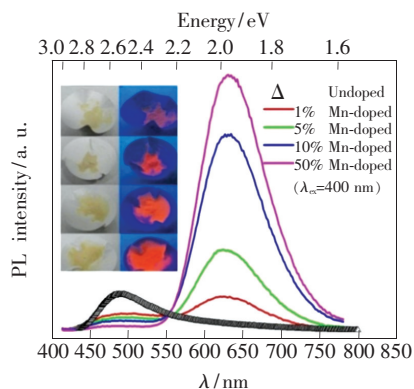


图 4 不同 Mn^{2+} 掺杂量下 ISC-10-CdInS 的光致发光特性^[28]

Fig. 4 Mn^{2+} -doping level dependent photoluminescence (PL) spectra^[28]

进入 MnS-CdS 异质界面处 CdS 晶格中 (Cd^{2+} 半径远大于 Mn^{2+} 半径) 可实现晶格应力诱导的 Mn^{2+} 发光 (650 nm)^[52]。此外, Kim 等报道的 Mn^{2+} 掺杂 CdS 量子点的发光波长在 590 nm 附近^[53]。Sarma 等报道的 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶保留了纳米晶的表面态发光, 通过延迟荧光测试可确定 Mn^{2+} 离子的发光在 620 nm 附近^[54]。Cao 等则报道了 Mn^{2+} 掺杂的 CdS/ZnS 核/壳纳米晶, Mn^{2+} 发光在 600 nm 附近, 其在核心、界面、壳层处的发光峰略微不同, 调节宽带半导体 ZnS 的厚度可将 Mn^{2+} 的发光效率提升至 56%^[55]。彭笑刚教授在阿肯色大学期间报道了利用小尺寸 MnSe 纳米团簇为核、ZnSe 为包覆壳层的 Mn^{2+} 掺杂 ZnSe 的发光性能。通过调节 MnSe 纳米团簇大小、ZnSe 包覆温度等条件, Mn^{2+} 发光可在 565 ~ 610 nm 范围内调节。他们将 150 °C 条件下 ZnSe 包覆产生的 640 nm 发射归结为 Mn^{2+} 中心离子距离较近时的 Mn-Mn 簇发光^[56]。在 Mn^{2+} 掺杂 ZnSe 纳米晶中 (Zn^{2+} 半径略小于 Mn^{2+} 半径), Mn^{2+} 发光则主要集中在橙色光区域^[57]。

由于过渡金属离子掺杂纳米晶的发光性能受纳米晶合成及掺杂方式的影响较大 (掺杂量及分散效果), 在纳米晶中直接表征掺杂离子局部晶格的精确信息较为困难, 在研究掺杂离子发光时仅能给出特定合成条件下的唯象解释。ISC-10-CdInS 晶态材料中 $Cd_6In_{28}S_{56}$ 团簇的精确原子结构为我们直接探究金属硫族半导体中影响 Mn^{2+} 离子发光性能的根本原因提供了理想模型。对 $Cd_6In_{28}S_{56}$ 团簇而言, 中心金属空位与邻近 4 个

S^{2-} 的距离为 0.222 nm (比大多数金属硫化物的键长短), 团簇中的 Cd—S 键长为 0.237 nm^[51]。向 $Cd_6In_{28}S_{56}$ 团簇中心金属空位引入金属离子, 容易在该金属离子附近产生挤压作用的晶格应力, 从而增大该金属离子所处的晶体场强。事实上, 体相 MnS 中 Mn—S 键长为 0.242 1 ~ 0.243 8 nm, 向 $Cd_6In_{28}S_{56}$ 团簇中心引入 Mn^{2+} 离子, 必然在 Mn^{2+} 离子附近产生挤压作用的晶格应力 (“化学压强”)。由于 Mn^{2+} 离子的最大发射峰红移至 630 nm, 参照田边-菅野图, 随着局部晶格的挤压, $T_d(MnS_4)$ 晶体场中的 Mn^{2+} 离子所受真实晶体场强大小应该与 O_h 晶体场强接近。

Mn^{2+} 掺杂的 ISC-10-CdInS 样品中, 温度依赖的发射光谱可进一步验证上述结论。随着温度的降低, 主体晶格整体性收缩, 这同样能提升 Mn^{2+} 附近晶体场强度, 对应 Mn^{2+} 离子发光进一步红移。当 Mn^{2+} 掺杂的 ISC-10-CdInS 由室温降至 30 K 时, Mn^{2+} 发光峰位由 630 nm 进一步红移至 654 nm。ISC-10-CdInS 中 Mn^{2+} 的特征发光为那些单晶尺寸较小、无法利用常规 SCXRD 技术表征金属硫族簇基半导体内精细原子结构的材料提供了可靠的间接表征方法。在合成 ISC-10-CdInS 的同构材料 ISC-10-ZnInS 时, 因反应组分的差异导致 ISC-10-ZnInS 单晶尺寸较小, 因而无法用常规 SCXRD 技术表征^[28]。虽然粉末 X 射线衍射 (PXRD) 测试表明 ISC-10-ZnInS 具有与 ISC-10-CdInS 相同的堆积结构, 但仍无法确定 ISC-10-ZnInS 中 T5-ZnInS 团簇是否包含中心金属空位。利用 Mn^{2+} 后掺杂的方式, ISC-10-ZnInS 的发光峰位由 485 nm 变为 625 nm。该现象与 ISC-10-CdInS 中掺杂 Mn^{2+} 离子的情况相似, 因此可推断 ISC-10-ZnInS 中 T5-ZnInS 团簇包含中心金属空位, 对应团簇组分为 $Zn_6In_{28}S_{56}$ 。

虽然 Mn^{2+} 掺杂的 ISC-10-CdInS 表现出独特的发光行为, 但是这类材料的 Mn^{2+} 掺杂量与发光效率均很低, 不利于后续潜在的应用。四配位环境下 Cu^+ 离子半径为 0.074 nm, 小于 Mn^{2+} 离子半径 (0.080 nm), 因而 ISC-10-CdInS 中的金属空位更倾向于捕获 Cu^+ , Mn^{2+} 离子无法通过后掺杂的方式高效引入晶体金属空位。通过原位合成的方法, Mn^{2+} 掺杂的 ISC-10-CdInS 发光效率可由 0.5% 提升至 43%^[29]。基于对 MCSC 结构的认识, 在溶剂热原位反应的过程中, 反应产物中可能

同时存在如下几种团簇结构(如图 5): (a) 未掺杂的 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ ($\text{Cd}_6\text{In}_{28}\text{S}_{56}$, “O”代表中心金属空位), (b) 团簇中心金属空位掺杂 Mn^{2+} 的 $\text{Mn}@\text{CdInS}@\text{InS}$ ($\text{MnCd}_6\text{In}_{28}\text{S}_{56}$), (c) 团簇中心金属空位及表面部分掺杂 Mn^{2+} 的 $\text{Mn}@\text{MnCdInS}@\text{InS}$ ($\text{Mn}_3\text{Cd}_4\text{In}_{28}\text{S}_{56}$ 仅为其中一种可能结构), (d) 团簇中心及表面 Cd^{2+} 均被 Mn^{2+} 占据的 $\text{MnInS}@\text{InS}$ ($\text{Mn}_7\text{In}_{28}\text{S}_{56}$)。

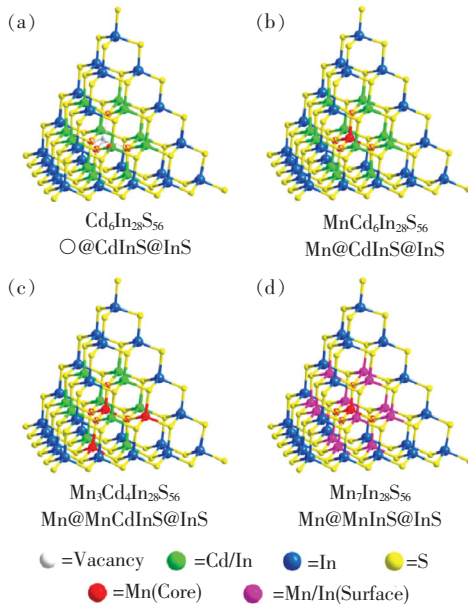


图 5 核壳结构清晰和组分分布有序的 Mn^{2+} 掺杂金属硫族超四面体 Cd-In-S 纳米团簇^[29]

Fig. 5 Mn^{2+} -doped metal-chalcogenide supertetrahedral Cd-In-S nanoclusters with well-defined core-shell structure and ordered composition distribution^[29]

溶剂热反应条件下形成 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇时,团簇中心位置倾向于容纳半径较小的原子。在有效控制 Mn^{2+} 前驱物投料量的前提下,可在统计意义上得到主要由 $\text{Mn}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇构成的晶态材料。如图 6,不同 Mn^{2+} 掺杂量下 ISC-10-CdInS 的实际发光性能验证了上述猜测。在控制 Mn^{2+} 前驱物投料量的前提下, Mn^{2+} 原位掺杂的 ISC-10-CdInS 样品与后掺杂样品的发光波长基本一致(原位掺杂效率更高、发光更红移)。若以反应生成的 ISC-10-CdInS 中 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇所含特定金属空位数为参照标准, Mn^{2+} 的实际掺杂量在 58%、101%、150%、183%、236% 和 320% 时的最大发射波长分别为 634、643、639、638、631、629 nm。原位掺杂得到的 $\text{Mn}_{1.01}\text{Cd}_{5.99}\text{In}_{28}\text{S}_{56}$ 团簇样品最大发射峰为 643 nm,表明 Mn^{2+} 在晶格中

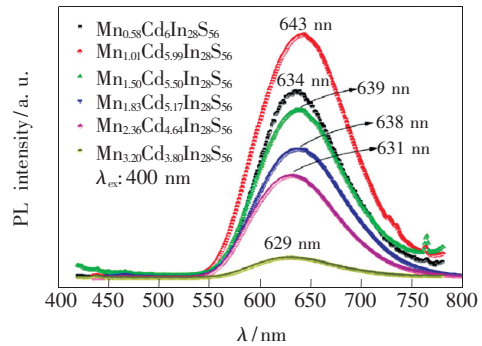


图 6 在激发波长为 400 nm 光激发下,不同 Mn^{2+} 掺杂量 ISC-10-CdInS 的光致发光光谱^[29]。

Fig. 6 PL spectra of *in situ* Mn^{2+} -doped ISC-10-CdInS with different doping level upon the excitation at 400 nm^[29]

已存在较大压缩应力,因此降温过程中其温度依赖的发射光谱红移现象不明显(643→647 nm, 293→10 K)。在上述研究成果的影响下,广西大学曹盛等在 2020 年 6 月报道了 Mn^{2+} 掺杂 Cd-In-S 胶体纳米晶的发光性质,随着 Mn^{2+} 掺杂量的改变, Mn^{2+} 相关的发射峰可由 601 nm 红移至 643 nm。利用 ZnS 壳层的包覆钝化作用, Mn^{2+} 掺杂 Cd-In-S 胶体纳米晶的最大光致发光效率为 56%^[58]。

极端溶剂热反应条件下(反应中不添加 Cd 的前驱物), $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇中心及表面 Cd^{2+} 离子均被 Mn^{2+} 离子占据。元素分析及 PXRD 表明 $\text{Mn}_7\text{In}_{28}\text{S}_{56}$ 团簇周期性排列得到的晶态结构(ISC-10-MnInS)与 ISC-10-CdInS 相同。图 7 为特殊样品 ISC-10-MnInS 的光谱特征,样品在可见光区域存在吸收, Mn^{2+} 在可见光区的最大激发峰在 510 nm 附近, Mn^{2+} 的最大发射峰为 620 nm。结合 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇的结构特征,以 ISC-10-MnInS 光谱信息为参照标准,可得到如下信息:(1)理想掺杂团簇 $\text{Mn}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 的最大发射峰应较 620 nm 红移(间接表明原位掺杂过程中绝大多数 Mn^{2+} 可成功进入 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇中心金属空位);(2) Mn^{2+} 聚集态的形成可打破 Mn^{2+} 晶体场对称性实现部分 d-d 跃迁从而直接激发 Mn^{2+} 发光。在有关 Mn^{2+} 掺杂 ZnS 薄膜的发光性能研究中发现,锰团簇的形成会降低 Mn^{2+} 配位对称性从而导致 Mn^{2+} 发光的红移^[59]。由于 ISC-10-MnInS 中 Mn^{2+} 占据团簇表面位置的比例高于 ISC-10-Mn@CdInS 中 Mn^{2+} 占据团簇中心位置(对应更大的晶格应力)的比例,因而 ISC-10-MnInS 中形成锰团簇时 Mn^{2+} 离子发光蓝移,且温

度依赖的 Mn^{2+} 离子发光红移 (621→646 nm, 293→10 K) 比 ISC-10-Mn@CdInS 中更加明显。

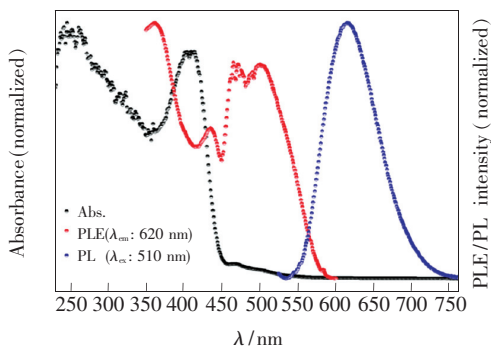


图 7 ISC-10-MnInS 的吸收谱 (黑色点线)、光致发光激发谱 (红色点线) 和光致发光谱 (蓝色点线)^[29]。

Fig. 7 Adsorption (black spot line), photoluminescence excitation (PLE, red spot line), and PL (blue spot line) spectra of ISC-10-MnInS^[29].

金属硫族簇基半导体中精确可知的团簇结构为晶格位置依赖的 Mn^{2+} 发光性能研究提供了一系列理想平台。OCF-40-ZnGaSnS 为由孤立纳米团簇 T4-ZnGaSnS ($[Zn_4Ga_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$) 周期性排列组合得到的晶态材料。由于价态的限制, 掺杂过程中 Mn^{2+} 离子只能取代 T4-ZnGaSnS 四面体团簇表面的 Zn^{2+} 离子 (如图 8)。控制 Mn^{2+} 前驱物投料比例, 在统计意义上可获得主要由 $[Zn_3MnGa_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 、 $[Zn_2Mn_2Ga_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 、

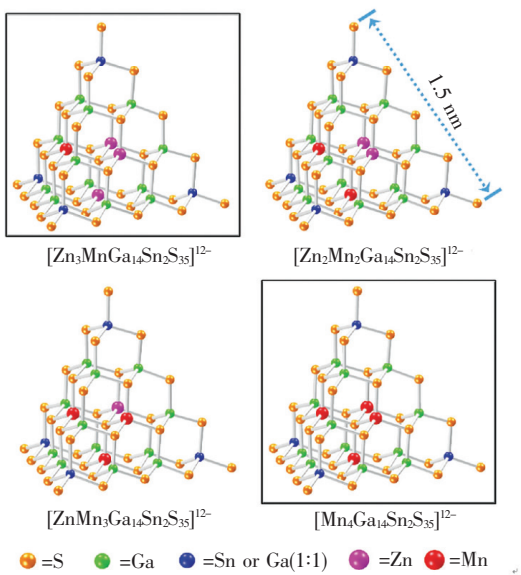


图 8 超四面体硫族纳米团簇 $[Zn_{4-x}Mn_xGa_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ ($x = 1 \sim 4$) 的结构^[30]

Fig. 8 Structure of super-tetrahedral chalcogenide $[Zn_{4-x}Mn_xGa_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ ($x = 1 \sim 4$) nanocluster^[30]

$[ZnMn_3Ga_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 、 $[Mn_4Ga_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 4 种 Mn^{2+} 掺杂纳米团簇构成的 OCF-40 晶态材料。其中, 基于 $[Zn_3MnGa_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 团簇的样品在室温下发射红光 (625 nm), 基于 $[Mn_4Ga_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 团簇的重掺杂样品在室温下发射波长为 641 nm^[30]。T4-ZnGaSnS 晶格中 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Sn^{4+} 离子半径分别为 0.074, 0.061, 0.069 nm, 而 Mn^{2+} 离子半径为 0.080 nm。 $[Zn_3MnGa_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 团簇中 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 产生晶格应力, 因而 Mn^{2+} 掺杂的 OCF-40 团簇比 Mn^{2+} 掺杂的 II-VI 族半导体 Mn^{2+} 发光波长更长, $[Mn_4Ga_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 团簇中大量离子半径较小的 Zn^{2+} 被 Mn^{2+} 取代产生比 $[Zn_3MnGa_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 更为明显的红移现象。 $[Mn_4Ga_{14}Sn_2S_{35}]^{12-}$ 团簇中形成的 $(\mu_4-S^{2-})-Mn_4$ 团簇具有比部分掺杂的 Mn^{2+} 更高的对称性及晶格应力, 相应样品的发光对温度的敏感性相对较低。

在 Mn^{2+} 掺杂的 II-VI 族金属硫族半导体中, Mn^{2+} 掺杂的主体晶格往往具有连续性, 即使在 Mn^{2+} 掺杂的纳米晶中, 多数掺杂主体尺寸也能达到 10 nm 左右。对 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体而言, 其掺杂主体团簇尺寸仅为 ~2 nm, 绝大多数 Mn^{2+} 离子处于团簇晶格表面。由于团簇的连接方式不同对主体晶格中的键长键角存在影响, 因而独立团簇中 Mn^{2+} 的配位环境也可能受到金属硫族簇基半导体中团簇组装方式的影响。图 9 是以 $[Zn_4In_{16}S_{35}]^{14-}$ (T4-ZnInS) 团簇为基本构筑单元组装而成的两类二维金属硫族簇基半导体材料^[31]。其中 OCF-98-ZnInS 由 T4-ZnInS 共顶角连接的方式形成平面型层状结构 (F-T4-Zn), 而 OCF-99-ZnInS 中 T4-ZnInS 以共顶角连接形成扭转平面型层状结构 (T-T4-Zn)。由于 T4-ZnInS 团簇扭转角度的差异, 导致对应团簇晶格内金属原子所受晶格应力不同。溶剂热反应中以 Mn^{2+} 前驱物替代 Zn^{2+} 前驱物, 可得到具有相同结构特征的 Mn^{2+} 发光样品 OCF-98-MnInS (F-T4-Mn) 和 OCF-99-MnInS (T-T4-Mn)。

T4-MnInS ($[Mn_4In_{16}S_{35}]^{14-}$) 团簇组装方式的差异使得 F-T4-Mn 在室温下的最大发射峰为 618 nm, 而 T-T4-Mn 的最大发射峰为 628 nm。此外, F-T4-Mn 及 T-T4-Mn 中的 Mn^{2+} 离子表现出不同的环境响应发光 (图 10)。在真空环境下, F-T4-Mn 的最大发射波长由 618 nm 红移至 622 nm, T-T4-Mn

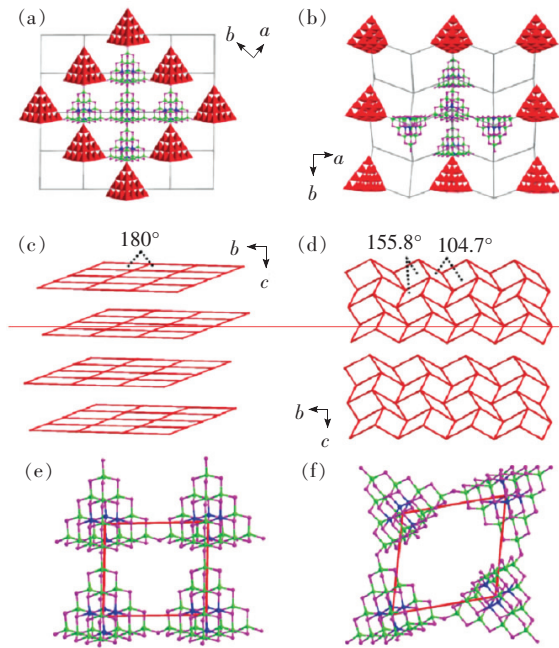


图 9 OCF-98-ZnInS ((a)、(c)、(e)) 和 OCF-99-ZnInS ((b)、(d)、(f)) 的二维结构特点^[31]

Fig. 9 2D structure of OCF-98-ZnInS ((a), (c), (e)) and OCF-99-ZnInS ((b), (d), (f))^[31]

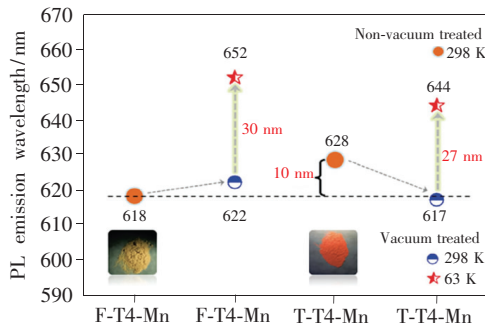


图 10 Mn^{2+} 掺杂在非真空条件下、真空条件下室温 (298 K) 及低温 (63 K) 时的光致发光特性^[31]。

Fig. 10 Summary of the room-temperature (298 K) and low-temperature (63 K) PL emissions for vacuum-treated and non-vacuum-treated Mn^{2+} -doped samples^[31]

的最大发射波长由 628 nm 蓝移至 617 nm。真空环境下随着样品温度的降低, F-T4-Mn 的最大发射波长由 622 nm 红移至 652 nm, T-T4-Mn 的最大发射波长由 617 nm 红移至 644 nm^[31]。

金属硫族簇基半导体亦可通过团簇共顶点连接的方式自组装形成三维结构, 以 T4-MnInS 团簇为基本构筑单元共顶点自组装得到的三维结构 MCOF-5 在室温下的最大发射峰为 619 nm, 而以 T4-MnInS 为基本构筑单元、以 $[\text{Sb}_x\text{S}_y]$ 为桥连单

元自组装形成的三维结构 MCOF-6 在室温下的最大发射峰为 611 nm^[32]。图 11 为由 T4-MnInS 和 T5-MnInS ($[\text{Mn}_7\text{In}_{27}\text{S}_{56}]^{17-}$) 两种不同尺寸团簇通过顶点 $\mu_2\text{-S}^{2-}$ 周期性连接而成的三维框架结构 OCF-45, 其与 Mn^{2+} 离子相关的最大发射峰为 633 nm^[33]。

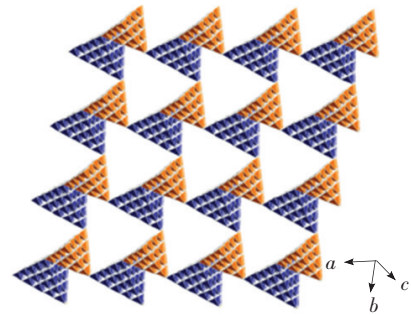


图 11 拥有单重金刚石网络特征的三维开放框架结构 OCF-45, 橙色团簇代表 T4-MnInS ($[\text{Mn}_4\text{In}_{16}\text{S}_{35}]^{14-}$), 靛蓝色团簇代表 T5-MnInS ($[\text{Mn}_7\text{In}_{27}\text{S}_{56}]^{17-}$)^[33]。

Fig. 11 Three-dimensional open-framework structure of OCF-45 with single diamond net, orange cluster: T4-MnInS ($[\text{Mn}_4\text{In}_{16}\text{S}_{35}]^{14-}$), indigo one: T5-MnInS ($[\text{Mn}_7\text{In}_{27}\text{S}_{56}]^{17-}$)^[33]。

OCF-45 拥有未穿插的单重金刚石网络结构, 去除有机阳离子模板剂, 其理论孔隙率达 81%。相对柔性的框架结构使得 OCF-45 温度依赖的 Mn^{2+} 发射峰偏移达 30 nm (633 → 663 nm, 293 → 23 K)。以 T4-MnInS 为考察对象可发现团簇不同连接方式对独立团簇中 Mn^{2+} 发光性能的影响规律如下: (1) 团簇以应力较大的方式组装时, Mn^{2+} 离子发光容易向长波方向移动 (T-T4-Mn, Mn^{2+} : 628 nm; MCOF-5, Mn^{2+} : 619 nm; 含 T4-MnInS 结构 OCF-45, Mn^{2+} : 633 nm)^[33]; (2) 团簇以应力较小的方式组装时, Mn^{2+} 离子发光容易向短波方向移动 (F-T4-Mn, Mn^{2+} : 618 nm; MCOF-6, Mn^{2+} : 611 nm)^[31]。

与 II-VI 族半导体纳米晶相比, 金属硫族簇基半导体的团簇尺寸较小且作为 Mn^{2+} 掺杂主体的团簇类型选择有限 (主要集中在 T4、T5 两类结构)。2018 年, 苏州大学吴涛教授课题组成功合成了由更大尺寸的超四面体团簇 T6-ZnInS ($[\text{Zn}_{25}\text{In}_{31}\text{S}_{84}]^{25-}$) 共顶点连接而成的二维晶态材料 OCF-100, 这使得团簇尺寸依赖的 Mn^{2+} 发光特性研究对象得以拓展^[34]。以 Zn-In-S 体系

为例,随着 Zn-In-S 团簇尺寸的增大,Zn-In-S 团簇表现出如下特性:(1)团簇内部原子数增多;(2)团簇晶格中特殊金属位点增多;(3)团簇核心 ZnS 碎片尺寸增大,如 T4-ZnInS 团簇核心仅为 Zn_4S_4 ,T5-ZnInS 团簇核心为 $Zn_{13}S_4$,T6-ZnInS 团簇核心则变至 $Zn_{28}S_{10}$ (图 12)。团簇晶格中特殊金属位点的增多可为 Mn^{2+} 掺杂提供更多的特殊位点。这些位点的差异主要表现为团簇核心与表面 Zn^{2+} 数量的差异(表 1),核心 Zn^{2+} 原子与 4 个 μ_4-S^{2-} 桥连,表面 Zn^{2+} 原子则与 1 个 μ_4-S^{2-} 桥

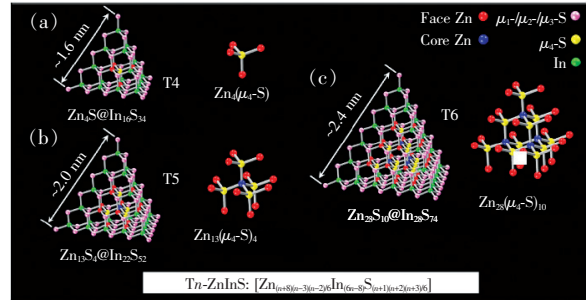


图 12 理想 Tn-ZnInS 结构及其对应的 Zn-S 核心特性^[34]
Fig. 12 Ideal Tn-ZnInS and the corresponding Zn-S core^[34]

表 1 理想 Tn-ZnInS 团簇中涉及 Zn^{2+} 配位环境的结构特点

Tab. 1 Structural characteristics of Zn^{2+} coordination environment in the deal Tn-ZnInS nanocluster

团簇	核心 Zn^{2+} 数量	表面 Zn^{2+} 数量	S^{2-} 桥连特征及数量	桥连形式
T4	0	4	μ_4-S^{2-} μ_3-S^{2-}	$Zn_4\mu_4-S$ $In_2Zn\mu_3-S$
T5	1	12	μ_4-S^{2-} μ_3-S^{2-}	$Zn_4\mu_4-S$ $In_2Zn\mu_3-S, InZn_2\mu_3-S$
T6	4	24	μ_4-S^{2-} μ_3-S^{2-}	$Zn_4\mu_4-S$ $In_2Zn\mu_3-S, InZn_2\mu_3-S, Zn_3\mu_3-S$

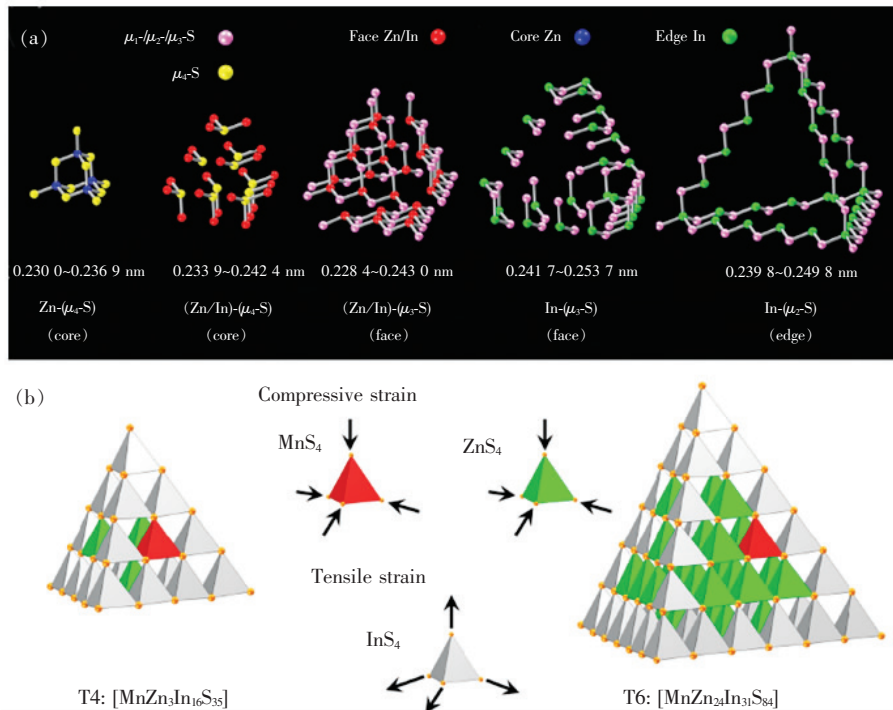


图 13 (a) T6-ZnInS 中的 M—S 键长;(b) 仅含单个掺杂原子的 Mn^{2+} 掺杂纳米团簇可能的多面体示意图^[34]。
Fig. 13 (a) M—S bond length in T6-ZnInS. (b) Proposed polyhedron of Mn^{2+} -doped NCs with one dopant^[34].

连和 3 个 μ_3-S^{2-} 桥连。团簇中与 $\mu-S^{2-}$ 桥连的主体晶格原子种类不同可改变 $\mu-S^{2-}$ 与 Zn^{2+} 的成键特征(键长与键角), Mn^{2+} 离子取代 Zn^{2+} 离子时

则对应影响 Mn^{2+} 掺杂位点的局部晶体场强。

前期在有关 Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-ZnInS 的研究中已证明,将 Mn^{2+} 离子引入 $Zn_6In_{28}S_{56}$ 团簇核心

时可得到最大发射波长 625 nm 的光致发光谱^[28]。然而,向含有大量内部晶格原子的II-VI族半导体纳米晶掺杂 Mn^{2+} 离子时,样品大概率发橙光(580 ~ 600 nm)^[56,60-63]。因此,可以预测团簇尺寸的变化有利于 Mn^{2+} 离子发光性能的调控。如图 13, T6-ZnInS 团簇中核心原子附近的 $Zn-(\mu_4-S)$ 键长为 0.230 0 ~ 0.236 9 nm、 $(Zn/In)-(\mu_4-S)$ 键长为 0.239 9 ~ 0.242 4 nm, 团簇表面原子附近的 $(Zn/In)-(\mu_3-S)$ 键长为 0.228 4 ~ 0.243 0 nm、 $In-(\mu_3-S)$ 键长为 0.241 7 ~ 0.253 7 nm, 团簇边附近的 $In-(\mu_2-S)$ 键长为 0.239 8 ~ 0.249 8 nm。考虑到 ZnS 体相中 $Zn-S$ 键长为 0.234 5 ~ 0.234 9 nm, 体相 In_2S_3 中 $In-(\mu_4-S)$ 键长为 0.243 9 ~ 0.248 1 nm, T6-ZnInS 团簇表面 In^{3+} 离子受到晶格拉伸影响, 而团簇核心 ZnS 碎片整体受到晶格压缩影响。

在 Mn^{2+} 掺杂的 T6-ZnInS 团簇中, 通过对比

体相 MnS 中 $Mn-S$ 键 (0.242 1 ~ 0.243 8 nm) 与团簇中 $Zn-S$ 键可知, Mn^{2+} 更倾向于占据 T6-ZnInS 团簇表面位置。相应的发光性能测试验证了上述猜测, Mn^{2+} 离子掺杂的 OCF-100 最高发射峰为 612 nm。对由 T4-ZnInS 团簇构成的 OCF-99 而言, Mn^{2+} 离子的掺杂可实现 621 nm 的最高发射峰。 Mn^{2+} 离子掺杂的 OCF-99 随温度降低产生的发光红移量为 27 nm(图 14(a)), 而 Mn^{2+} 离子掺杂的 OCF-100 发光红移量仅为 15 nm(图 14(b))。图 14(c) 可唯象地解释 Mn^{2+} 掺杂的 OCF-99 与 OCF-100 发光的差异。具有更大尺寸的 OCF-100 团簇其核心 $Zn-S$ 碎片可在更大程度上实现对团簇中掺杂 Mn^{2+} 离子晶格应力的缓冲。因而 Mn^{2+} 离子在 OCF-100 中所受的晶体场强偏小, 对应 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁的两个轨道能级差更大, 较 OCF-99 中的 Mn^{2+} 发光蓝移。

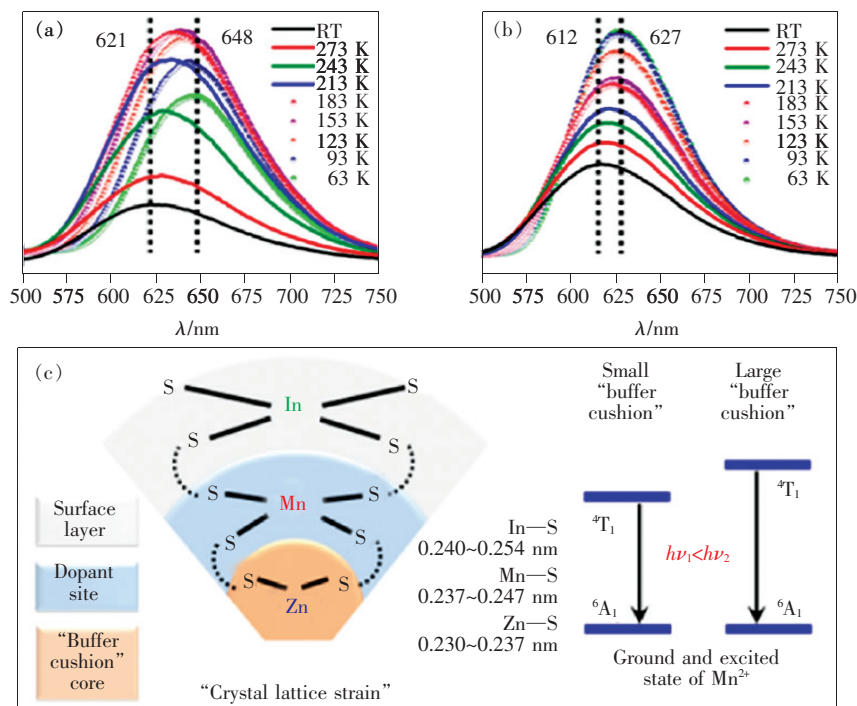


图 14 T4-MnZnInS (a) 和 T6-ZnInS (b) 温度依赖的光致发光特性; (c) 利用缓冲层厚度调节 Mn^{2+} 发光机理示意图^[34]。

Fig. 14 Temperature-dependent PL spectra of T4-MnZnInS (a) and T6-ZnInS (b). (c) Proposed mechanism on Mn^{2+} emission tuned by the thickness of "buffer cushion"^[34].

2.2 Mn^{2+} 离子聚集状态对自身发光的影响

在 Mn^{2+} 掺杂的各类主体晶格中必然会遇到 Mn^{2+} 离子分散性的问题。以 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族半导体为例, 为提升 Mn^{2+} 离子的发光效率, 不仅需要增加掺杂主体中 Mn^{2+} 离子的发光位点, 而且需要有效避免 Mn^{2+} 离子的聚集。受不同合成

环境的影响, Mn^{2+} 离子的掺杂浓度无法真实反映 Mn^{2+} 离子的发光效率、寿命、激发特征等信息。这些 Mn^{2+} 离子发光特性与 Mn^{2+} 离子在主体晶格中的分散情况密切相关, 对精确研究掺杂主体中 Mn^{2+} 离子的分散性 (Mn^{2+} 聚集度) 具有重要意义。

2.2.1 Mn^{2+} 离子聚集状态对发光效率的影响

在 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族半导体中, 仍无法通过 Mn^{2+} 掺杂浓度对标其发光效率, 最大的原因在于无法确定、控制不同掺杂浓度下 Mn^{2+} 离子的聚集状态。Cao 等在 Mn^{2+} 掺杂的 CdS/ZnS 核/壳纳米晶的研究中发现 Mn^{2+} 掺杂量仅为 0.36% 时即可实现大于 40% 的发光效率^[55]。 Mn^{2+} 在 CdS/ZnS 核/壳纳米晶核心、界面、壳层处的分布位置对 Mn^{2+} 的发光效率影响明显。在保证 0.36% Mn^{2+} 掺杂量不变的情况下, ZnS 壳层中 Mn^{2+} 掺杂位置的变化对 Mn^{2+} 的发光效率存在直接的影响。CdS/ZnS 核/壳晶格界面处 Mn^{2+} 的发光效率小于 25%, Mn^{2+} 在 0 ~ 4.0 层的 ZnS 壳层范围内, 对应发光效率出现先增后降的趋势, 在 3.2 层 ZnS 处 Mn^{2+} 拥有 53% 的最高效率。彭笑刚教授在阿肯色大学期间报道了利用成核掺杂策略获得发光效率高达 50% 的 Mn^{2+} 掺杂 ZnSe 纳米晶^[63]。显然, 不同合成方法中 Mn^{2+} 的掺杂方式对其发光效率存在较大的影响。2016 年, 浙江大学彭笑刚教授课题组报道了 Mn^{2+} 掺杂浓度在 2.5% ~ 36% 范围内变化的 Mn: ZnSe/ZnSe 纳米晶, 它们对应的发光量子效率为 $\sim (70 \pm 5)\%$ ^[64]。近期该课题组报道的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/2ZnSe/7ZnS$ 纳米晶对应 ZnSe 核心 Mn^{2+} 掺杂量为 0.1%、15% 和 50% 时的发光效率可保持在 70% ~ 90%^[65]。这两项研究结果均表明, 对 Mn^{2+} 离子发光效率存在直接影响的因素不仅包含 Mn^{2+} 离子在主体晶格中的掺杂量, 而且应该包含 Mn^{2+} 离子的聚集形式。

若掺杂样品中存在比 Mn^{2+} 离子与主体晶格间能量转移更快的其他衰减通道时, Mn^{2+} 离子的发光效率会受到较大影响。Park 等在 Mn^{2+} 掺杂纳米晶反应过程中引入 Li 离子对纳米晶进行表面钝化, 虽然钝化前后样品的寿命未发生明显变化(2.2→3.3 ns), 但是表面钝化后 Mn^{2+} 离子的发光效率由 19% 提升至 43%^[66]。随着合成技术的进步, 在大量已报道的半导体纳米晶中, 能与 Mn^{2+} 离子自发辐射竞争的辐射通道可被有效抑制, 因此可以认为影响 Mn^{2+} 发光寿命的主要因素仍是 Mn^{2+} 离子在主体晶格中的聚集状态。探究主体晶格中 Mn^{2+} 聚集状态对其发光性能的影响具有重要意义。

Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体为研究 Mn^{2+} 聚集状态对 Mn^{2+} 发光性能的影响同样提供

了较为理想的研究平台。在有关原位 Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-CdInS 的研究中, 可直接建立 Mn^{2+} 聚集状态与 Mn^{2+} 发光效率之间的定性联系。在对其进行不同 Mn^{2+} 含量的掺杂时, 通过图 5 中 Mn^{2+} 掺杂结构示意图可在统计意义上确定 Mn^{2+} 掺杂 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇的结构信息。图 15 对应不同批次 Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-CdInS 样品的发光量子产率平均值随 Mn^{2+} 离子掺杂量的变化情况^[29]。在统计意义上主要由 Mn@CdInS@InS 纳米团簇构成的样品 (ISC-10-Mn@CdInS) 发光效率高达 43%, 极端 Mn^{2+} 掺杂条件下的 ISC-10-MnInS 发光效率仅为 17%, $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 纳米团簇核心及表面同时存在 Mn^{2+} 离子时的发光效率在 20% ~ 30% 变化。在统计上仅有一半 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇金属空位掺杂时的 Mn^{2+} 发光效率却大于 30%。上述结果进一步表明, 直接影响 Mn^{2+} 发光效率的是 Mn^{2+} 离子在主体晶格中的聚集状态而非 Mn^{2+} 的掺杂量。

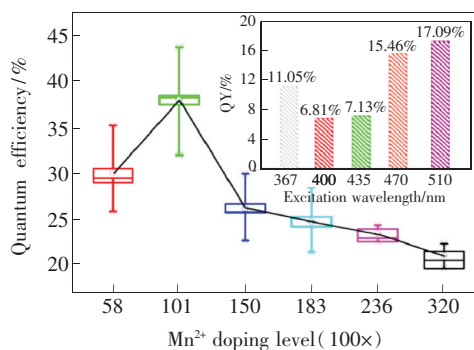


图 15 ISC-10-CdInS 在不同 Mn^{2+} 掺杂量下的发光量子产率 (插图: ISC-10-MnInS 在不同波长激发下的量子产率)^[29]

Fig. 15 Plot of photoluminescence quantum yield (PLQY) versus doping level (Inset: PLQY of ISC-10-MnInS under different excitation wavelength)^[29]

为更清晰地展现 Mn^{2+} 离子在 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇中的聚集特性, 图 16 总结了几例具有代表性的 Mn^{2+} 掺杂 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇中对应 Mn^{2+} 聚集态 (锰团簇) 的结构示意图。四配位的孤立 MnS_4 四面体可作为其他 Mn^{2+} 聚集体的参照。以 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 纳米团簇为原位掺杂的载体, 在理论上可形成以下几种代表性 Mn^{2+} 聚集态: (1) 团簇核心 MnS_4 与表面 MnS_4 共顶点形成的二聚体 (Mn_2S_7); (2) 团簇核心 MnS_4 与表面 MnS_4 共顶点形成的三聚体, 根据 Mn^{2+} 在团簇表

面的分散情况表现为 3 种代表性聚合体 (Mn_3S_9 , Mn_3S_{10} [I], Mn_3S_{10} [II]); (3) 极端掺杂情况下, ISC-10-MnInS 中的 Mn^{2+} 离子多聚体以一定占有概率存在。

受到团簇价态的限制, ISC-10-CdInS 中对应 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 纳米团簇表面 Cd^{2+} 离子的占有率仅为 50%, 因此 ISC-10-MnInS 中的 Mn^{2+} 聚集体并非理想情况下的 Mn_{13}S_x 。根据纳米团簇表面 Mn^{2+} 离子的占据特性, ISC-10-MnInS 中的 Mn^{2+} 聚集体存在 Mn_7S_x 或 Mn_7S_y 两种可能。由于团簇中 Mn^{2+} 连接方式的差异, Mn_7S_x 包含 2 个 Mn_3S_9 三聚体和 3 个 Mn_3S_{10} [II] 三聚体, Mn_7S_y 包含 1 个 Mn_4S_{13} 四聚体、2 个 Mn_3S_9 三聚体和 1 个 Mn_3S_{10} [II] 三聚体。ISC-10-MnInS 中 Mn^{2+} 的掺杂量为 20%, 对应聚集度 ≥ 4 个 Mn_3S_x 三聚体的聚体状态。在 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇中全部金属空位被掺杂的情况下, Mn^{2+} 的掺杂量为 2.85%, 对应孤立的 MnS_4 四面体。基于上述 Mn^{2+} 离子分散特性下的发光效率可知: (1) 尽可能地避免 Mn^{2+} 的团聚利于获得较高的发光效率; (2) Mn^{2+} 聚集不严重时也能获得可观的发光效率 ($>20\%$), 例如 Mn^{2+} 以小于 Mn_3S_x 三聚体的形式分散于主体晶格中。

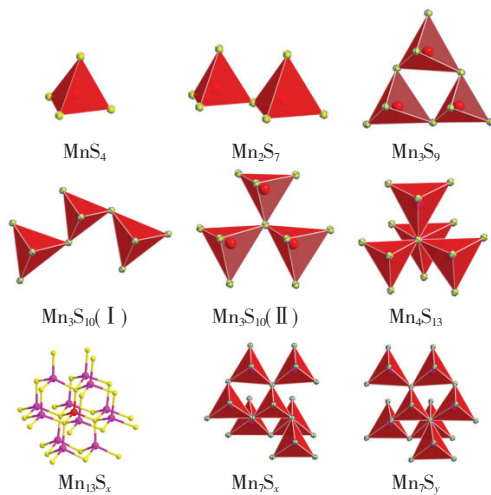


图 16 Mn^{2+} 掺 $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 纳米团簇中对应 Mn^{2+} 聚集态 (锰团簇) 结构示意图

Fig. 16 Different structures of aggregated Mn^{2+} clusters in the Mn^{2+} -doped $\text{O}@\text{CdInS}@\text{InS}$ nanocluster

在现有 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体中, 仍无法直接获得一系列不同聚集状态的 Mn^{2+} 聚集体。在统计意义上 $\text{Mn}@\text{CdInS}@\text{InS}$ 团簇中均

以孤立 Mn^{2+} 离子形式存在, 但在实际样品中仍存在一定比例的 Mn^{2+} 聚集体。ISC-10-Mn@CdInS 及 ISC-10-MnInS 在室温下与 Mn^{2+} 离子有关的电子顺磁共振 (EPR) 测试表明, ISC-10-Mn@CdInS 未能完整展现出孤立 Mn^{2+} 精细分裂相关的特征峰 (说明存在聚集的 Mn^{2+} 离子), 而 ISC-10-MnInS 仅展现出一个单一的宽峰 (图 17)^[29]。在 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体中, 唯一确定 Mn^{2+} 离子聚集状态的是 Mn_4S_{13} 四聚体, 它们存在于 OCF-40-MnGaSnS^[30]、OCF-98/99-MnInS^[31]、OCF-45-MnInS^[33] 对应晶格中。OCF-40-MnGaSnS 发光很弱, OCF-98/99-MnInS 的发光量子效率也仅为 0.21% 和 0.77%, OCF-45-MnInS 发光也较弱 (未报道, 通过对比 OCF-98/99-MnInS 样品寿命判断)。在四类材料中, OCF-40-MnGaSnS 中主体元素与 ISC-CdInS 差异较大, 无法直接确定 Mn_4S_{13} 四聚体是导致 Mn^{2+} 发光效率低的主要原因。OCF-45-MnInS 拥有三维结构, OCF-98/99-MnInS 拥有不同的二维结构, 因此也无法直接确定 Mn_4S_{13} 四聚体是导致 Mn^{2+} 发光效率低的主要原因。当然, 从 ISC-10-MnInS 可能的聚集状态及其他四种样品中 Mn_4S_{13} 四聚体的发光特性可得出如下结果: (1) 在 Mn^{2+} 掺杂的半导体中, 避免 Mn_4S_{13} 四聚体的产生有利于获得较高的发光效率; (2) 存在较小聚集状态的 Mn_3S_x 三聚体或 Mn_2S_x 二聚体时, 保持这些聚集体的分散性是获得较高发光效率的基础。彭笑刚教授课题组报道的 Mn^{2+} 掺杂 $\text{Mn}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$ 纳米晶中, 对比 Mn^{2+} 掺杂量为 14.6% ~ 26% 的纳米晶与 Mn^{2+} 掺杂量为 20% 的 ISC-10-MnInS 样品对应的发光效率可知, 在有效控制 Mn_3S_x 或 Mn_2S_x 等 Mn^{2+} 聚集

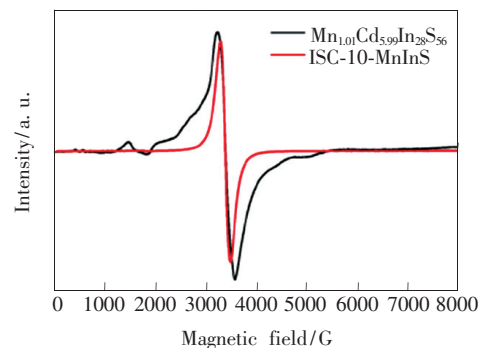


图 17 $\text{Mn}_{1.01}\text{Cd}_{5.99}\text{In}_{28}\text{S}_{56}$ 和 ISC-10-MnInS 的 EPR 谱^[29]
Fig. 17 EPR spectra of $\text{Mn}_{1.01}\text{Cd}_{5.99}\text{In}_{28}\text{S}_{56}$ and ISC-10-MnInS^[29]

体分散性的情况下, Mn^{2+} 掺杂的样品同样可以获得较高的发光效率。

2.2.2 Mn^{2+} 聚集状态对发光寿命的影响

受 Mn^{2+} 聚集状态影响的另一个发光性能为 Mn^{2+} 的发光寿命。根据 Mn^{2+} 的发光物理原理, 自旋禁阻 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁的寿命在毫秒量级, 但是 Mn^{2+} 掺杂的 II-VI 族半导体寿命却在纳秒至毫秒量级之间变化。早期报道的 Mn^{2+} 掺杂 ZnS 纳米晶寿命在纳秒级, 比对应 Mn^{2+} 掺杂体相材料的毫秒级寿命快 5 个数量级^[60]。随后, Bol 等报道了 Mn^{2+} 掺杂的 ZnS 纳米晶发光寿命不是纳秒级而是毫秒级^[61]。Suyver 等在 Mn^{2+} 掺杂 ZnSe 纳米晶中发现随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加, Mn^{2+} 离子发光效率提升, 但发光寿命降低 ($290 \rightarrow 190 \mu s$)^[62]。Kim 等在有关 Mn^{2+} 掺杂的 CdS 纳米晶中发现: 未掺杂的纳米晶寿命为几百纳秒, Mn^{2+} 掺杂的纳米晶寿命提升至微秒级别^[53]。Sarma 等报道了 Mn^{2+} 掺杂的 CdS 纳米晶中 Mn^{2+} 离子的发光寿命在毫秒量级^[54]。高学云等在 MnS-CdS 异质结纳米晶的研究中发现 Mn^{2+} 离子的发光寿命仅为 $\sim 10 \text{ ns}$ ^[52]。

与 Mn^{2+} 发光效率研究中的情况相似, 我们同样无法通过 Mn^{2+} 掺杂浓度对标其发光寿命。这受限于金属硫族纳米晶合成及掺杂控制(掺杂量及分散效果)的不确定性。近年来, 彭笑刚教授课题组有关 Mn^{2+} 掺杂 ZnSe 纳米晶的研究为控制 Mn^{2+} 在主体晶格中的聚集状态提供了可行的方法^[64,65]。该合成方法可在保持特定 Mn^{2+} 聚集态分散性的前提下, 将 Mn: ZnSe/ZnSe 纳米晶中 Mn^{2+} 掺杂浓度由 2.5% 提升至 36%。如图 18, 不同 Mn^{2+} 掺杂量的 Mn: ZnSe/ZnSe 纳米晶均以单指数的方式衰减, 这表明 Mn^{2+} 掺杂的纳米晶中 Mn^{2+} 的聚集态均一性得到了有效的调控^[64]。另一例有关 Mn^{2+} 掺杂的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/2ZnSe/7ZnS$ 纳米晶研究中, Mn^{2+} 掺杂量为 0.1%、15% 和 50% 时发光寿命分别为 1 042, 241, 85 μs ^[65]。该结果同时表征了不同 Mn^{2+} 掺杂量下的 EPR 信号, 在 0.1% 的掺杂量下, Mn^{2+} 表现出与孤立 Mn^{2+} 原子相同的超精细结构, 较高 Mn^{2+} 掺杂量下 EPR 仅展现出一个单一的宽峰, 随着掺杂量的增大, 峰与峰之间的距离(线宽 ΔH)随之增大。上述文献已表明对 Mn^{2+} 发光寿命存在直接影响的因素不仅包含 Mn^{2+} 离子在主体晶格中的掺杂

量, 而且包含 Mn^{2+} 离子的聚集状态。

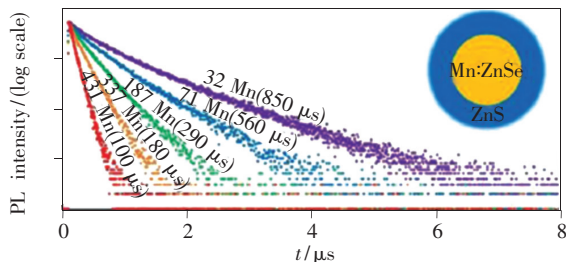


图 18 不同 Mn^{2+} 含量 Mn: ZnSe 纳米晶的发光衰减曲线^[64]

Fig. 18 PL decay curves of Mn: ZnSe d-dots with different amounts of Mn^{2+} ions^[64]

Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体为研究 Mn^{2+} 在主体晶格中的聚集状态对 Mn^{2+} 发光寿命的影响同样提供了较为理想的研究平台。 Mn^{2+} 的发光寿命对基质中 Mn^{2+} 的聚集态极为敏感, 拥有不同聚集态的 Mn^{2+} 掺杂样品发光衰减曲线为多指数衰减函数。与 2.2.1 中描述 Mn^{2+} 聚集态对发光效率影响的情况一致, 本部分仅着重讨论统计意义上占较大优势的 Mn^{2+} 聚集态与 Mn^{2+} 发光寿命之间的关系。在 Mn^{2+} 后掺杂的 ISC-10-CdInS 研究中, 虽然 Mn^{2+} 的发光波长表现为 Mn^{2+} 占据 $O@CdInS@InS$ 团簇中心金属空位时的掺杂状态 (Mn^{2+} 以分散形式存在), 但是对 Mn^{2+} 聚集状态更灵敏的发光寿命测试表明 Mn^{2+} 后掺杂的 ISC-10-CdInS 样品在 630 nm 处的发光寿命仅为 $\sim 0.5 \text{ ms}$, 这与孤立 Mn^{2+} 离子 $\sim 1 \text{ ms}$ 的发光寿命仍存在差距。对 Mn^{2+} 后掺杂的 ISC-10-CdInS 样品进行酸洗处理后, Mn^{2+} 发光寿命提升至 $\sim 1.1 \text{ ms}$ 。酸洗处理可去除后掺杂过程中吸附在 $O@CdInS@InS$ 团簇表面或 ISC-10-CdInS 晶体表面的 Mn^{2+} 离子及其聚集态^[25]。对 Mn^{2+} 聚集态同样敏感的 EPR 测试也表现出类似的现象。酸洗后 Mn^{2+} 后掺杂 ISC-10-CdInS 样品由单一的宽峰 (Mn^{2+} 离子存在聚集) 变为与孤立 Mn^{2+} 离子类似的超精细结构。当然, 从数量级的角度考虑 Mn^{2+} 离子主要聚集态与发光寿命之间的联系, $\sim 0.5 \text{ ms}$ 的寿命已足够做出比较合理的统计学分析。

仍以原位 Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-CdInS 的研究结果为例, 结合图 5 和图 16 中 Mn^{2+} 掺杂结构和 Mn^{2+} 聚集态示意图, 可直接建立 Mn^{2+} 聚集状态与 Mn^{2+} 发光寿命之间的联系。正如前文所述, 在

原位 Mn^{2+} 掺杂的 ISC-10-CdInS 样品中不可避免地存在各种 Mn^{2+} 聚集状态,但这仍不影响我们从统计的角度建立 Mn^{2+} 聚集状态与发光寿命的联系。图 19 为 ISC-10-Mn@ CdInS 与 ISC-10-MnInS 的发光衰减曲线,以及不同批次 Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-CdInS 样品的发光寿命平均值随 Mn^{2+} 掺杂量的变化情况 (Mn^{2+} 掺杂量在低于 300% 时发光寿命大于 300 μs)。在统计意义上主要由 50% Mn @ CdInS@ InS 团簇构成的 ISC-10-Mn@ CdInS 发光寿命为 ~ 1 ms,极端 Mn^{2+} 掺杂条件下的 ISC-10-MnInS 的发光寿命仅为 ~ 60 μs 。虽然 ISC-10-Mn@ CdInS 发光衰减通道中不可避免地存在与 ISC-10-MnInS 近似的衰减通道,但 Mn^{2+} 掺杂量较低时孤立 Mn^{2+} 离子的衰减特征仍占决定性的比例。基于 ISC-10-MnInS 中 Mn^{2+} 的聚体态特征,可以在统计意义上得出如下结论: Mn^{2+} 掺杂金属硫族半导体中存在 5 个互相连接的 Mn_3S_2 三聚体时,其发光寿命与 60 μs 接近。考虑到 Mn^{2+} 容易优先占据 $\circ @ CdInS@ InS$ 团簇中心金属空位,在 Mn^{2+} 掺杂量较大时 ($> 200\%$),在统计上 $\circ @ CdInS@ InS$ 团簇表面必定存在 1 ~ 2 个 Mn^{2+} 离子,那么可以进一步得出结论:(1) Mn^{2+} 掺杂金属硫族半导体中存在分散的 Mn_2S_7 二聚体时其发光寿命必定在 350 μs 以上;(2) Mn^{2+} 掺杂金属硫族半导体中存在分散的 Mn_3S_x 三聚体时其发光寿命很大可能达到 350 μs 以上。

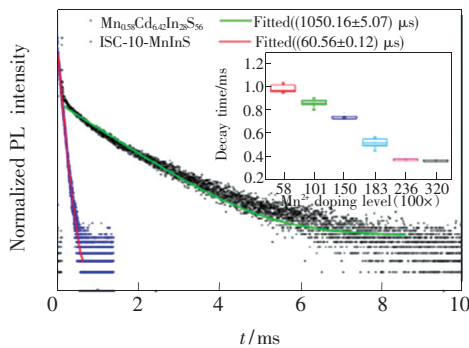


图 19 $Mn_{0.58}Cd_{6.42}In_{28}S_{56}$ 和 ISC-10-MnInS 的发光衰减曲线(插图:ISC-10-CdInS 在不同 Mn^{2+} 掺杂量下的寿命)^[29]

Fig. 19 PL decay curves of $Mn_{0.58}Cd_{6.42}In_{28}S_{56}$ sample and ISC-10-MnInS(Inset: plot of lifetime versus doping level)^[29]

明确存在 Mn_4S_{13} 四聚体的 OCF-40-MnGaSnS、OCF-45-MnInS、OCF-98/99-MnInS 样品中,它们的

发光寿命分别为 42,21,4.63,19.60 μs 。由于这些含 Mn_4S_{13} 四聚体的团簇存在于各种维度的结构中,因此可以初步得出结论: Mn^{2+} 掺杂金属硫族半导体中存在 Mn_4S_{13} 四聚体(即使处于分散状态),其发光寿命应该较短(< 50 μs)。基于这些 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体结构信息和对应的发光寿命,表 2 列举了锰掺杂 ZnSe 纳米晶中不同寿命下对应锰聚集态可能的统计特性。发光寿命为 241 μs 的 15% Mn^{2+} 掺杂 $Zn_{1-x}Mn_xSe/2ZnSe/7ZnS$ 纳米晶中必定存在大量分散的 Mn_3S_x 三聚体($Mn_{3.20}Cd_{3.80}In_{28}S_{56}$, > 350 μs);发光寿命为 85 μs 的 50% Mn^{2+} 掺杂量 $Zn_{1-x}Mn_xSe/2ZnSe/7ZnS$ 纳米晶中必定存在大量未完全分散的 Mn_3S_x 三聚体(ISC-10-MnInS, ~ 60 μs)。发光寿命为 560 μs 含 71 个 Mn^{2+} 离子的 Mn: ZnSe/ZnSe 纳米晶中必定存在主要以 Mn_2S_7 二聚体为主的 Mn^{2+} 聚集体($Mn_{1.83}Cd_{5.17}In_{28}S_{56}$, > 500 μs);发光寿命为 290 μs 含 187 个 Mn^{2+} 离子的 Mn: ZnSe/ZnSe 纳米晶中必定存在主要以 Mn_3S_x 三聚体为主的 Mn^{2+} 聚集体($Mn_{3.20}Cd_{3.80}In_{28}S_{56}$, > 350 μs);发光寿命为 100 μs 和 180 μs 的 Mn: ZnSe/ZnSe 纳米晶中应该存在分散性不佳的 Mn_3S_x 三聚体

表 2 Mn^{2+} 掺杂 ZnSe 纳米晶和金属硫族簇基半导体可能的结构信息和对应的发光寿命
Tab. 2 Possible structural information and lifetime of Mn^{2+} doped metal ZnSe nanocrystal and chalcogenide nanocluster-based semiconductor

Mn^{2+} 聚集体	团簇状态	掺杂主体	寿命/ μs
MnS_4	部分聚集	$Mn_{1.01}Cd_{5.99}In_{28}S_{56}$	> 850 ^[29]
Mn_2S_7	分散	Mn: ZnSe/ZnSe (71Mn)	560 ^[64]
Mn_2S_7	部分聚集	$Mn_{1.83}Cd_{5.17}In_{28}S_{56}$	> 500 ^[29]
Mn_3S_x	部分聚集	$Mn_{3.20}Cd_{3.80}In_{28}S_{56}$	> 350 ^[29]
Mn_3S_x	分散	Mn: ZnSe/ZnSe (187Mn)	290 ^[64]
Mn_3S_x	分散	$Zn_{0.85}Mn_{0.15}Se/2ZnSe/7ZnS$	241 ^[65]
Mn_3S_x	聚集(< 5 个)	Mn: ZnSe/ZnSe(337Mn)	180 ^[64]
Mn_3S_x	聚集(< 5 个)	Mn: ZnSe/ZnSe(431Mn)	100 ^[64]
Mn_3S_x	聚集(< 5 个)	$Zn_{0.5}Mn_{0.5}Se/2ZnSe/7ZnS$	85 ^[65]
Mn_3S_x	聚集(5 个)	ISC-10-MnInS	60 ^[29]
		OCF-40-MnGaSnS	42 ^[30]
Mn_4S_{13}	分散	OCF-45-MnInS	21 ^[33]
		OCF-98-MnInS	~ 4 ^[31]
		OCF-99-MnInS	~ 20 ^[31]

($\text{Mn}_{3.20}\text{Cd}_{3.80}\text{In}_{28}\text{S}_{56}$, $>350 \mu\text{s}$), 但这些 Mn_3S_x 三聚体通过配位原子共顶点连接的数量必定少于 5 个, 且不存在 Mn_4S_{13} 四聚体。

以 Mn^{2+} 离子“精确掺杂”的金属硫族簇基半导体为参考模型, 以 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族半导体纳米晶为讨论对象, 我们可以得出如下结论: (1) Mn^{2+} 发光寿命更易受 Mn^{2+} 聚集状态影响 (不同 Mn^{2+} 聚集状态的 $\text{Mn}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$ 纳米晶发光效率基本相同、但寿命差异很大); (2) Mn^{2+} 掺杂晶格中以孤立离子或分散的 Mn_2S_7 二聚体为主时, 其发光寿命高于 $500 \mu\text{s}$; (3) 当 Mn^{2+} 离子以 2~3 个互相联系的 Mn_3S_x 三聚体形式存在时, Mn^{2+} 离子发光寿命会低于 $200 \mu\text{s}$; (4) 当 Mn^{2+} 离子以 Mn_4S_{13} 四聚体形式存在时, Mn^{2+} 离子发光寿命会低于 $50 \mu\text{s}$ 。

当然, Mn^{2+} 掺杂的金属硫族半导体中 Mn-Mn 之间的距离也可能影响 Mn^{2+} 的发光寿命。 Mn^{2+} 离子“精确掺杂”的金属硫族簇基半导体为表征 Mn-Mn 距离对 Mn^{2+} 离子发光性能的可能影响同样提供了理想的模型。 Mn^{2+} 离子聚集状态对发光效率和寿命存在影响的本质原因为涉及偶极-偶极相互作用和自旋-交换作用的 Mn-Mn 耦合作用。传统 Mn^{2+} 离子重掺杂的半导体中, 确定 Mn-Mn 耦合作用主要通过统计平均的方法确定。这种缺少判断结构特征的方式无法精确获取有关四配位 Mn^{2+} 离子的局部结构信息, 使得理解控制 Mn^{2+} 发光效率、寿命的本征机制困难重重。近期, 吴涛教授课题组成功合成了两例含 Mn^{2+} 离子的簇基金属硫族开放框架材料 (Metal chalcogenide open-frameworks, MCOFs)^[32]。这两例 MCOFs 由包含 Mn_4S 精确构型的 T4-MnInS 纳米团簇及 $[\text{Sb}_3\text{S}_{10}]$ 或 $[\text{Sb}_6\text{S}_{12}]$ 连接团簇组装而成 (如图 20)。由于结构上的细微差异, 两例材料表现出明显不同的发光性能, 这为研究 Mn-Mn 相关的耦合作用对 Mn^{2+} 发光性能的影响提供了合适的研究平台。MCOF-6 和 MCOF-7 中与 Mn^{2+} 离子相关的细微差异主要在于 T4-MnInS 纳米团簇中 $[\text{Mn}_4\text{S}]$ 核心对称性不同引起 Mn-Mn 距离的变化。

在室温条件下, 普通光源无法激发 MCOF-7 发光, 在激光光源激发下 MCOF-7 发红光 (611 nm)。利用变功率的激光分别激发 MCOF-6 与 MCOF-7, MCOF-7 表现出线性增强的发光特性,

而 MCOF-6 发光强度基本不变, 这表明在室温下 MCOF-7 荧光猝灭的主要原因是低对称性的 $[\text{Mn}_4\text{S}]$ 核心中存在快速的非辐射能量转移通道。两类材料对应的 EPR 谱和磁学性能同样表现出差异。室温 X 波段和高频 EPR 测试表明 MCOF-7 特征线宽 ΔH (46.5 mT, $\nu = 9.148 \text{ GHz}$; 34.0 mT, $\nu = 240 \text{ GHz}$) 高于 MCOF-6 (19.4 mT, $\nu = 9.148 \text{ GHz}$; 20.4 mT, $\nu = 240 \text{ GHz}$)^[29]。一般认为 ΔH 增宽对应增强的偶极-偶极相互作用, 而 ΔH 变窄对应增强的自旋-交换作用。变温磁化率测试中, MCOF-6 与 MCOF-7 也展现出不同的特性。居里-韦斯拟合结果表明, MCOF-6 拥有更强的反铁磁自旋-交换作用, 该现象与 EPR 测试结果一致。基于上述信息, 该研究结果表明, 在包含 Mn_4S 精确构型的 T4-MnInS 纳米团簇中, Mn^{2+} 离子聚集态细微变化是导致 MCOF-7 荧光猝灭的诱因。相应的发光寿命验证了上述猜测 (图 21), MCOF-7 在常温下的发光寿命在皮秒级别, 即使在 23 K 低温下其寿命也仅为 0.17 ns, MCOF-6 与包含 T4-MnInS 纳米团簇的其他金属硫族簇基半导体拥有类似的微秒级发光寿命。

造成 Mn-Mn 耦合作用中偶极-偶极相互作用和自旋-交换作用变化的结构性原因仍值得探讨。在 MCOF-6/7 中我们能直接观察到的结构差异为 Mn^{2+} 离子聚体团簇中键长键角的差异。从前面的讨论中, 我们已了解到 ISC-10-CdInS 体系中表面金属原子 Cd/In-Cd/In 距离小于 0.39 nm, 当由离子半径更小的 Mn^{2+} 离子取代 Cd^{2+} 离子时可得 ISC-10-MnInS。理论上 ISC-10-MnInS 中 Mn-Mn 距离比 MCOF-7 中 Mn-Mn 距离 (0.39 nm) 更短, 为何上述样品中 Mn^{2+} 发光不猝灭仍值得考虑。此外, 在六配位 Mn^{2+} 八面体构成的卤化物体系中 Mn-Mn 的距离短至 0.32 nm, 但 Mn^{2+} 离子发光仍然很强^[67]。若认为 EPR 峰-峰线宽 ΔH 对应 Mn-Mn 距离敏感的偶极-偶极相互作用, 那么 50% 掺杂的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/2\text{ZnSe}/7\text{ZnS}$ 纳米晶样品中 ΔH 接近 100 mT (MCOF-7, 46.5 mT)^[65], 为何 Mn^{2+} 发光不猝灭? 考虑到 ISC-10-MnInS 中可能存在 Mn-Mn 距离比 0.39 nm 更短的团簇, 但其对应 EPR 的 ΔH 仅为 19.4 mT^[29]。因此, 应考虑到还存在影响 ΔH 的其他因素或者说 EPR 中 ΔH 仅能作为判断偶极-偶极作用强弱的参考。虽然 Mn^{2+} 离子“精确掺杂”的金属硫族簇基半导体为我们

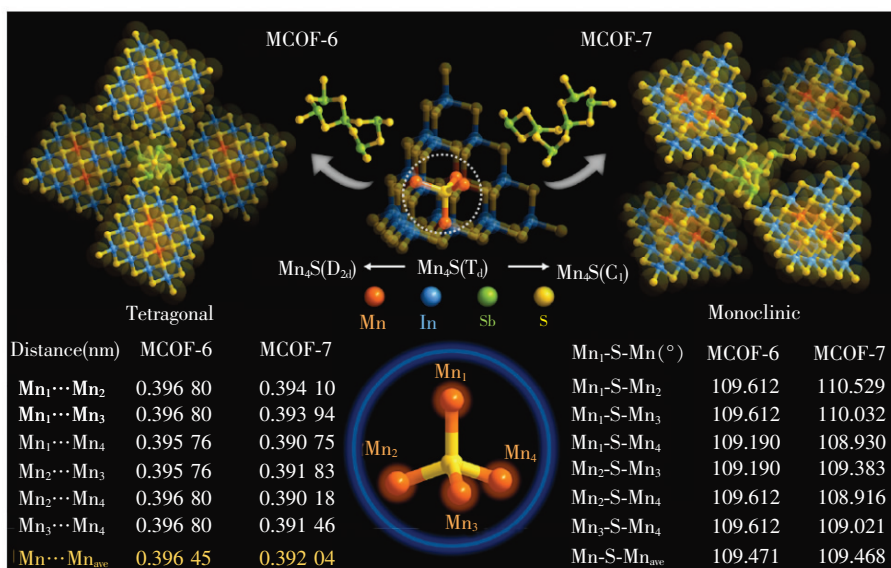


图 20 由 T4-MnInS 纳米团簇及长度可变的连接团簇构建而成的两例 MOCFs (MCOF-6 含 $[\text{Sb}_5\text{S}_{10}]$ 连接团簇, MCOF-7 含 $[\text{Sb}_6\text{S}_{12}]$ 连接团簇) 及对应 $[\text{Mn}_4\text{S}]$ 配位信息 (Mn-Mn 距离及 Mn-S-Mn 成键角度) [32]

Fig. 20 Two MOCFs constructed from T4-MnInS NCs and length-variable linkers ($[\text{Sb}_5\text{S}_{10}]$ in MCOF-6 and $[\text{Sb}_6\text{S}_{12}]$ in MCOF-7) and detailed $[\text{Mn}_4\text{S}]$ coordination environments (Mn-Mn distances and Mn-S-Mn bond angles) [32]

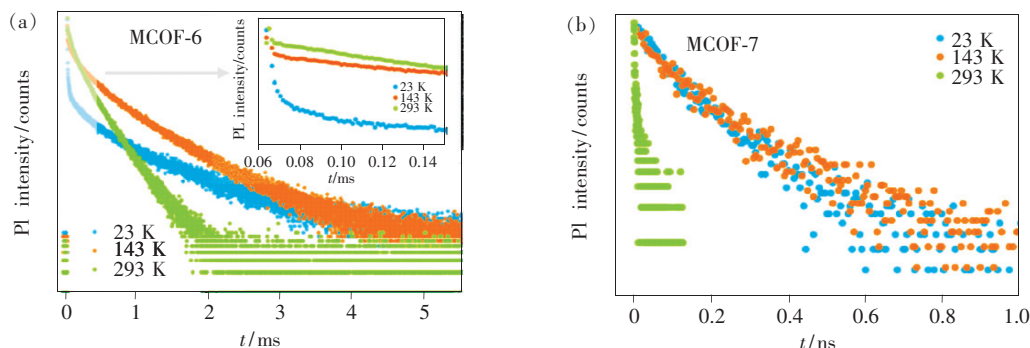


图 21 MCOF-6 ((a), 插图为 0.15 ms 窗口的衰减信息) 和 MCOF-7 (b) 温度依赖的 Mn^{2+} 相关发光动力学衰减曲线 [32]

Fig. 21 Temperature-dependent Mn-related emission decay dynamics of MCOF-6 (inset shows the early delay time to 0.15 ms) (a) and MCOF-7 (b) [32]

理解 Mn^{2+} 聚集态对 Mn^{2+} 掺杂金属硫族半导体中部分 Mn^{2+} 离子的发光规律提供了重要帮助, 但现有 Mn^{2+} 离子“精确掺杂”的金属硫族簇基半导体仍存在一定的局限性, 还有待更多适合研究 Mn^{2+} 离子“精确掺杂”构效关系化合物的合成。此外, 在键长、键角等结构信息基础上需更加关注 Mn^{2+} 离子电子结构, 特别是 Mn^{2+} 离子电子结构、掺杂主体晶格电子结构及它们之间的相互作用对 Mn^{2+} 发光寿命的影响。针对性的理论计算可从电子结构角度为我们理解上述发光机制提供指导性的帮助。

2.2.3 Mn^{2+} 聚集状态对激发特性的影响

Mn^{2+} 离子“精确掺杂”的金属硫族簇基半导

体除了作为研究 Mn^{2+} 聚集状态对 Mn^{2+} 发光效率与发光寿命影响的模型外, 其本身也为 Mn^{2+} 掺杂 II-VI 族半导体中 Mn^{2+} 离子发光相关新现象的发现提供了借鉴。当我们回顾 Mn^{2+} 离子发光相关的基础物理规律时可发现, 孤立 Mn^{2+} 离子存在标准的自旋禁阻 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁, 其对应的吸收可忽略不计。受制于上述基本物理规律的限制, Mn^{2+} 离子的激发只能通过受激主体晶格的能量转移实现。然而, 在 Mn^{2+} 掺杂金属硫族簇基半导体发光性能的研究中发现, 随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加可直接实现 Mn^{2+} 的直接激发发光 [29]。在原位 Mn^{2+} 掺杂的 ISC-10-CdInS 样品中, 随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加, ISC-10-Mn@CdInS 在可见光区的吸收明显

增加(图 22(a)), 对应样品的光致发光激发谱同样在可见光区域出现明显的激发峰。除 ~ 400 nm 光源激发 T5-CdInS 团簇实现能量转移的 Mn^{2+} 发光外, 在 ~ 500 nm 光源的激发下同样可实现 Mn^{2+} 的发光(图 22(b))。极端掺杂样品 ISC-10-MnInS 对应的光致发光激发谱中, ~ 500 nm 附近的激发峰强度接近主体晶格的激发峰强(图 7)。在波长依赖的发光效率测试中, ISC-10-MnInS 最高发光效率(17%)的激发峰为 510 nm, 而主体晶格最大激发峰(367 nm)激发的样品发光效率仅为 11%(图 15)。

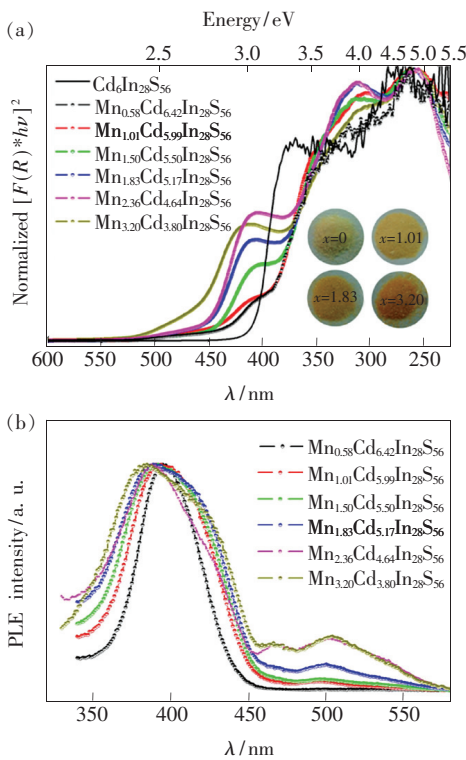


图 22 (a)不同 Mn^{2+} 掺杂量下 ISC-10-CdInS 对应的 Tauc 曲线; (b) 光致发光激发谱^[29]。
 Fig. 22 (a) Tauc plot of *in situ* Mn^{2+} -doped ISC-10-CdInS with different doping level. (b) Photoluminescence excitation (PLE) spectra of *in-situ* Mn^{2+} -doped ISC-10-CdInS with different doping level^[29].

由于 Mn^{2+} 掺杂的主体为共价化合物, 无法将上述可见光区域的吸收归结为 Mn^{2+} 离子与有机配体间的电荷转移, 因此上述吸收峰归因于 Mn^{2+} 离子自身的 d-d 跃迁较为合理。 Mn^{2+} 离子 d-d 跃迁吸收对应基态 ${}^6A_1 ({}^6S)$ 至不同激发态 (${}^4E ({}^4D)$, ${}^4T_2 ({}^4D)$, ${}^4E ({}^4G)$, ${}^4A_1 ({}^4G)$, ${}^4T_2 ({}^4G)$, ${}^4T_1 ({}^4G)$) 的跃迁。与 Mn^{2+} 掺杂 ZnS 薄膜中锰团簇

的形成会降低 Mn^{2+} 配位对称性的情况类似^[59], 在 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇半导体中 Mn^{2+} 聚集态的形成同样会改变 Mn^{2+} 的配位对称性, 这利于打破孤立 Mn^{2+} 离子 d-d 自旋禁阻的跃迁限制。图 16 已展示了 ISC-10-Mn@ CdInS 及 ISC-10-MnInS 中 Mn^{2+} 离子主要聚集态的各种可能结构, 这些 Mn^{2+} 离子聚集态整体对称性低, 相应 d-d 跃迁所对应的五指特征吸收峰不明显(各种 Mn^{2+} 离子聚集态吸收峰重叠), 但 ISC-10-MnInS 的光致发光激发谱中已展现出与 Mn^{2+} 相关的五指激发峰的局部轮廓(图 7)。

不同于 ISC-10-Mn@ CdInS 及 ISC-10-MnInS 中 Mn^{2+} 离子聚集态种类不明确的情况, 在 OCF-40-MnGaSn^[30]、OCF-98/99-MnInS^[31]、MCOF-6^[32] 等 Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体中, 可以确定团簇中仅存在单一的 Mn_4S_{13} 四聚体。单一的 Mn^{2+} 离子聚集体能有效避免不同 Mn^{2+} 离子聚集态吸收峰之间的重叠。因而, 这些材料中 Mn^{2+} 离子 d-d 跃迁对应的五指特征吸收峰轮廓更为明显。图 23 为 OCF-40-MnGaSn、OCF-98/99-MnInS 中已初

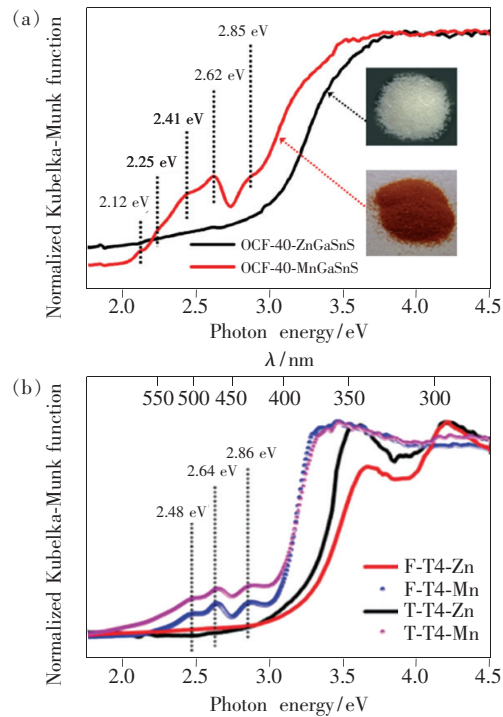


图 23 室温下 OCF-40-ZnGaSn 和 OCF-40-MnGaSn^[30] (a)、F/T-T4-Zn 和 F/T-T4-Mn (b) 的紫外-可见吸收谱^[31]。
 Fig. 23 UV-Vis absorption spectra of OCF-40-ZnGaSn and OCF-40-MnGaSn at room temperature^[30] (a), F/T-T4-Zn and F/T-T4-Mn^[31] (b).

步显现的 Mn^{2+} 离子 d-d 跃迁所对应的五指特征吸收峰。OCF-40-MnGaSnS 在低温条件下 (33 K) 的光致发光激发谱展现出清晰的手指激发峰轮廓, 该 Mn_4S_{13} 四聚体的五指激发峰与锰掺杂的 OCF-40-ZnGaSnS 样品中孤立 Mn^{2+} 离子的激发峰相同。

在 In-S 主体晶格中 Mn^{2+} 离子在室温下同样展现出与 Mn^{2+} 离子类似的局部五指光致发光激发谱特征。主体晶格中 Mn^{2+} 离子聚集方式的差异可影响 Mn^{2+} 离子激发峰强与主体晶格激发峰强的比值。图 7 中 ISC-10-MnInS 及图 24(a) 中 OCF-45 存在多种 Mn^{2+} 离子聚集态, Mn^{2+} 离子激发峰强与主体晶格激发峰强的比值偏大。对仅含 Mn_4S_{13} 四聚体的 OCF-98/99-MnInS 和 MCOF-6 (图 24(b)) 而言, Mn^{2+} 离子激发峰强与主体晶格激发峰强的比值偏小。在仅含 Mn_4S_{13} 四聚体的 OCF-98/99-MnInS 和 MCOF-6 中, Mn^{2+} 离子相关的光致发光激发谱含有 3 个明显的激发峰^[32]。OCF-45 中含有 T4-MnInS 和 T5-MnInS 两种不同尺寸的团簇, 在不同 Mn^{2+} 离子聚集态光致发光激发谱的影响下 OCF-45 仅展现出两个 Mn^{2+} 离子相关的激发峰 (图 24(a))^[33]。

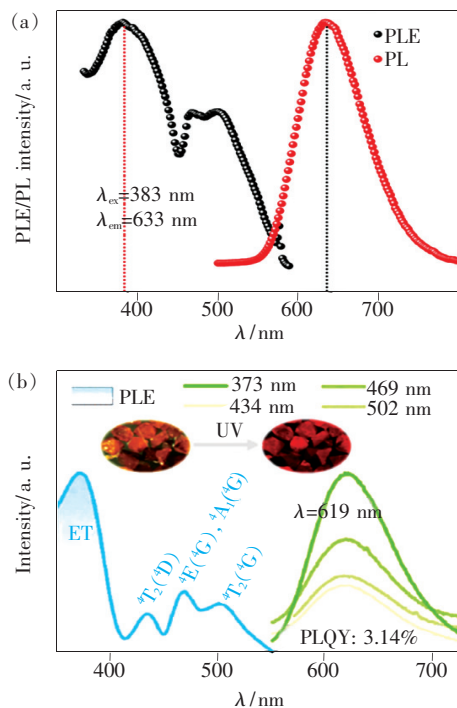


图 24 室温下 OCF-45^[33] (a)、MCOF-6 (b) 的 PL 和 PLE 谱^[32]。

Fig. 24 PL and PLE spectra of OCF-45^[33] (a), MCOF-6 (b) at room temperature^[32].

是否能观察到 Mn^{2+} 离子相关的激发峰与主体晶格吸光系数、 Mn^{2+} 离子的聚集程度及测试温度等因素相关。在以金属硫族纳米晶为掺杂主体的金属硫族半导体中, 直接观察到 Mn^{2+} 离子相关的激发峰较为困难。如图 25, Mn^{2+} 掺杂的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/2\text{ZnSe}/7\text{ZnS}$ 纳米晶仅在低温条件下 (15 K) 可观察到 Mn^{2+} 离子相关的部分激发峰^[65]。即使在 50% 的 Mn^{2+} 掺杂量下, Mn^{2+} 掺杂的 ZnSe 纳米晶中 Mn^{2+} 离子相关的激发峰强仍较低, 这很大可能是由 ZnSe 纳米晶自身较高的吸光系数所引起。当 ZnSe 纳米晶中 Mn^{2+} 掺杂量降至 0.1% 时, Mn^{2+} 离子相关的激发峰消失。上述研究结果进一步验证了 Mn^{2+} 聚集态的形成可改变 Mn^{2+} 配位对称性及相关 d-d 自旋禁阻跃迁限制的事实。因此, 我们认为, 有目的地合成以特定 Mn^{2+} 离子聚集态为掺杂客体的 Mn^{2+} 掺杂金属硫族半导体材料, 有利于突破孤立 Mn^{2+} 离子掺杂的金属硫族半导体中只能通过主体晶格激发实现 Mn^{2+} 离子发光的限制。大量这类样品的合成必定有利于我们深入理解和调控 Mn^{2+} 离子的发光, 同时有利于拓展 Mn^{2+} 离子发光相关的新应用。

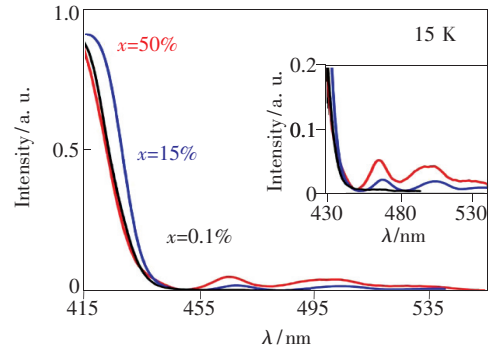


图 25 3 种代表性 d-dots 在低温下 (15 K) 的 PLE 谱^[65]

Fig. 25 PLE spectra of the three typical samples of d-dots at 15 K^[65]

3 Mn^{2+} 掺杂金属硫族簇基半导体的潜在应用

Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体为探究 Mn^{2+} 离子发光的精确“构效关系”提供结构模型的同时也展现出一定的应用潜力。在具有固定金属空位的 ISC-10-CdInS 研究中已发现离散在主体晶格中的金属空位是 Cu^+ 、 Mn^{2+} 等金属离子的理想掺杂位点。由于一个金属空位只能容纳一个金属离子, 在对 ISC-10-CdInS 进行 Cu^+ 、 Mn^{2+} 共掺

杂时,实际得到的样品能有效避免 Cu^+ 、 Mn^{2+} 发光中心的相互干扰,这为多金属掺杂荧光粉的开发提供了很好的借鉴。对 ISC-10-CdInS 进行 Cu^+ 、 Mn^{2+} 共掺杂或将 ISC-10-CdInS 和单独掺杂样品 ISC-10-Cu@ CdInS、ISC-10-Mn@ CdInS 按一定比例混合,在控制掺杂量和混合比例的情况下均可实现基于改性 ISC-10-CdInS 的白光发射。如图 26,利用发光波长为 400 nm 的发光二极管光源激发混合有 ISC-10-CdInS、Cu (10%) 掺杂 ISC-10-CdInS 和 Mn (100%) 掺杂 ISC-10-CdInS 的样品可实现暖白光发射。Cu (5%) : Mn (50%) 共掺杂的 ISC-10-CdInS 样品同样具有暖白光发射特性^[68]。

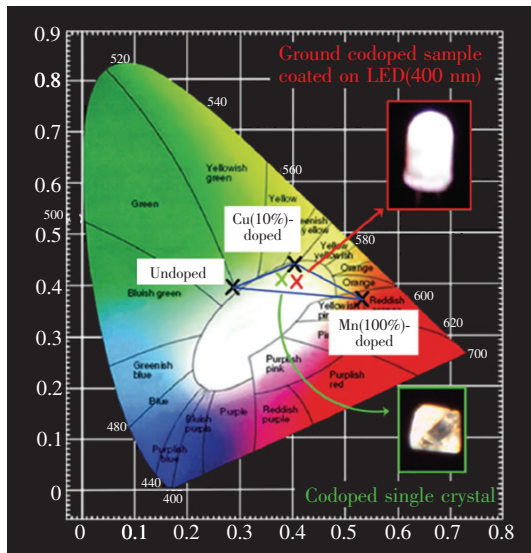


图 26 不同掺杂 ISC-10-CdInS 在色坐标中的位置^[68]

Fig. 26 CIE chromaticity positions for several doped ISC-10-CdInS^[68]

Mn^{2+} 掺杂的金属硫族簇基半导体除了传统的荧光粉领域具有应用外,也可用于电化学发光试剂的开发。在 ISC-10-CdInS 及 ISC-10-Mn@ CdInS 样品中,存在反位金属、金属空位、掺杂原子等一系列缺陷位。通过对比 ISC-10-CdInS 及 Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-CdInS 样品的结构、光致发光、电致发光 (ECL) 数据,可确立这些缺陷位相关的 ECL 机理。其中, Mn^{2+} 离子在共反应剂参与的情况下拥有明显的 ECL 特性^[69]。以 ISC-10-ZnInS 为主体晶格,利用原位 Mn^{2+} 掺杂的方式可得到光致发光效率比原位 Mn^{2+} 掺杂 ISC-10-CdInS 更高的红色荧光粉。以 Mn^{2+} 掺杂的 $Mn_{1.36}Zn_{5.64}In_{28}S_{56}$ 团簇为电化学发光体可以实现高达 ~27% 的 ECL

效率^[70]。如图 27,该样品的 ECL 机理与 ISC-10-Mn@ CdInS 类似, Mn^{2+} 在氧气参与下的 ECL 特性为溶解氧的检测提供了有效的检测方法。滴涂有 $Mn_{1.36}Zn_{5.64}In_{28}S_{56}$ 的玻璃碳电极可通过 ECL 强度对在 0.68 ~ 19.6 mg/L 范围内的溶解氧进行线性检测。

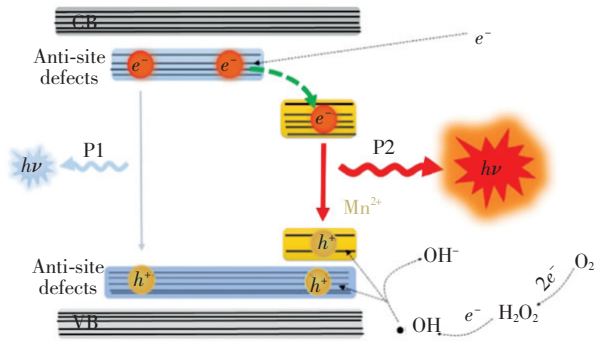


图 27 原位锰掺杂 ISC-10-ZnInS 样品中的 ECL 辐射路径^[70]

Fig. 27 Proposed ECL radiation paths in the *in situ* Mn^{2+} -doped ISC-10-ZnInS^[70]

4 结 论

本文综述了 Mn^{2+} 掺杂金属硫族簇基半导体中 Mn^{2+} 离子的发光特性。金属硫族簇基半导体原子级的精确结构使得在原子、分子尺寸探究 Mn^{2+} 离子发光的精确“构效关系”成为可能。在金属硫族簇基半导体中,不仅可直接观察到掺杂 Mn^{2+} 离子在不同团簇中局部晶格环境的变化,而且能通过团簇连接方式的差异实现 Mn^{2+} 离子整体晶格应力的调控。 Mn^{2+} 离子周边不同的晶格应力决定了 Mn^{2+} 配位场强的变化,进而影响相应 Mn^{2+} 离子的发光峰位。在金属硫族簇基半导体中对团簇组分进行调控,可实现 Mn^{2+} 离子的“可控”聚集。这些金属硫族簇基半导体中 Mn^{2+} 离子聚集形式各异且各聚集态中 Mn^{2+} 离子数量也存在差异。 Mn^{2+} 离子聚集形式和聚集态中 Mn^{2+} 离子数量的差异决定了 Mn-Mn 偶极相互作用的变化,这进一步影响 Mn^{2+} 离子发光效率、寿命及激发特性。上述研究成果不仅为其他 Mn^{2+} 掺杂金属硫族半导体中 Mn^{2+} 离子发光性能的调控提供了借鉴,而且能进一步推动一系列新型金属硫族簇基半导体的设计与合成,它们共同为 Mn^{2+} 离子发光研究的深入提供了动力。

参 考 文 献:

- [1] TALAPIN D V, LEE J S, KOVALENKO M V, *et al.* Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(1):389-458.
- [2] DAI X L, DENG Y Z, PENG X G, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays; towards the dawn of commercialization [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(14):1607022-1-22.
- [3] HILDEBRANDT N, SPILLMANN C M, ALGAR W R, *et al.* Energy transfer with semiconductor quantum dot bioconjugates; a versatile platform for biosensing, energy harvesting, and other developing applications [J]. *Chem. Rev.*, 2017, 117(2):536-711.
- [4] ZHENG N F, BU X H, WANG B, *et al.* Microporous and photoluminescent chalcogenide zeolite analogs [J]. *Science*, 2002, 298(5602):2366-2369.
- [5] XIONG W W, ZHANG Q C. Surfactants as promising media for the preparation of crystalline inorganic materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(40):11616-11623.
- [6] WU T, WANG L, BU X H, *et al.* Largest molecular clusters in the supertetrahedral T_n series [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(31):10823-10831.
- [7] ZHANG J X, BU X H, FENG P Y, *et al.* Metal chalcogenide supertetrahedral clusters; synthetic control over assembly, dispersibility, and their functional applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2020, 53(10):2261-2272.
- [8] ZHENG N F, BU X H, FENG P Y. Synthetic design of crystalline inorganic chalcogenides exhibiting fast-ion conductivity [J]. *Nature*, 2003, 426(6965):428-432.
- [9] BU X H, ZHENG N F, FENG P Y. Tetrahedral chalcogenide clusters and open frameworks [J]. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10(14):3356-3362.
- [10] FENG P Y, BU X H, Zheng N F. The interface chemistry between chalcogenide clusters and open framework chalcogenides [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38(4):293-303.
- [11] WU T, BU X H, LIAO P H, *et al.* Superbase route to supertetrahedral chalcogenide clusters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(8):3619-3622.
- [12] HU D D, LIN J, ZHANG Q, *et al.* Multi-step host-guest energy transfer between inorganic chalcogenide-based semiconductor zeolite material and organic dye molecules [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(11):4099-4104.
- [13] HU D D, WANG L, LIN J, *et al.* Tuning the efficiency of multi-step energy transfer in a host-guest antenna system based on a chalcogenide semiconductor zeolite through acidification and solvation of guests [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(44):11747-11753.
- [14] LIN J, DONG Y Z, ZHANG Q, *et al.* Interrupted chalcogenide-based zeolite-analogue semiconductor; atomically precise doping for tunable electro-/photoelectrochemical properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(17):5103-5107.
- [15] YANG H J, LUO M, LUO L, *et al.* Highly selective and rapid uptake of radionuclide cesium based on robust zeolitic chalcogenide *via* stepwise ion-exchange strategy [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(23):8774-8780.
- [16] YANG H J, WANG L, HU D D, *et al.* A novel copper-rich open-framework chalcogenide constructed from octahedral Cu_4Se_6 and icosahedral Cu_8Se_{13} nanoclusters [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(22):4140-4143.
- [17] LIN J, FU Z X, ZHANG J X, *et al.* Substituent-modulated assembly formation; an approach to enhancing the photostability of photoelectric-sensitive chalcogenide-based ion-pair hybrids [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(6):3119-3122.
- [18] YANG H J, LUO M, CHEN X T, *et al.* Cation-exchanged zeolitic chalcogenides for CO_2 adsorption [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(24):14999-15005.
- [19] LIN J, HU D D, YANG H J, *et al.* Nonlinear variation in the composition and optical band gap of an alloyed cluster-based open-framework metal chalcogenide [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(8):4248-4251.
- [20] WU S J, LIANG C Y, ZHANG J X, *et al.* A photoconductive X-ray detector with a high figure of merit based on an open-framework chalcogenide semiconductor [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(42):18605-18610.
- [21] BUONSANTI R, MILLIRON D J. Chemistry of doped colloidal nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(8):1305-1317.
- [22] PRADHAN N, SARMA D D. Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*,

- 2011,2(21):2818-2826.
- [23] FAINBLAT R, BARROWS C J, GAMELIN D R. Single magnetic impurities in colloidal quantum dots and magic-size clusters [J]. *Chem. Mater.*, 2017,29(19):8023-8036.
- [24] PRADHAN N. Mn-doped semiconductor nanocrystals; 25 years and beyond [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019,10(10):2574-2577.
- [25] 陈肖慧, 刘洋, 华杰, 等. Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点的制备及发光性质研究 [J]. *发光学报*, 2015,36(10):1113-1117. CHEN X H, LIU Y, HUA J, *et al.* Preparation and photoluminescence properties of Mn doped Zn-In-S quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015,36(10):1113-1117. (in Chinese)
- [26] 董国义, 林琳, 韦志仁, 等. 退火处理对 ZnS: Cu, Mn 电致发光材料亮度的影响 [J]. *发光学报*, 2005,26(6):733-736. DONG G Y, LIN L, WEI Z R, *et al.* Effect of annealing on brightness of ZnSZnS: Cu, Mn ACCEL material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2005,26(6):733-736. (in Chinese)
- [27] 杨兵初, 张丽, 马学龙, 等. 掺锰氧化锌的结构和光学特性 [J]. *发光学报*, 2007,28(6):875-879. YANG B C, ZHANG L, MA X L, *et al.* The structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin film [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2007,28(6):875-879. (in Chinese)
- [28] LIN J, ZHANG Q, WANG L, *et al.* Atomically precise doping of monomanganese ion into coreless supertetrahedral chalcogenide nanocluster inducing unusual red shift in Mn^{2+} emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014,136(12):4769-4779.
- [29] LIN J, HU D D, ZHANG Q, *et al.* Improving photoluminescence emission efficiency of nanocluster-based materials by *in situ* doping synthetic strategy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016,120(51):29390-29396.
- [30] ZHANG Q, LIN J, YANG Y T, *et al.* Exploring Mn^{2+} -location-dependent red emission from (Mn/Zn)-Ga-Sn-S supertetrahedral nanoclusters with relatively precise dopant positions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(44):10435-10444.
- [31] XU X F, HU D D, XUE C Z, *et al.* Exploring the effects of intercluster torsion stress on Mn^{2+} -related red emission from cluster-based layered metal chalcogenides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(39):10480-10485.
- [32] LIU Y, ZHANG J X, HAN B, *et al.* New insights into Mn-Mn coupling interaction-directed photoluminescence quenching mechanism in Mn^{2+} -doped semiconductors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020,142(14):6649-6660.
- [33] WANG H X, WANG W, HU D D, *et al.* Hybrid assembly of different-sized supertetrahedral clusters into a unique non-interpenetrated Mn-In-S open framework with large cavity [J]. *Inorg. Chem.*, 2018,57(11):6710-6715.
- [34] XU X F, WANG W, LIU D L, *et al.* Pushing up the size limit of metal chalcogenide supertetrahedral nanocluster [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018,140(3):888-891.
- [35] XUE C Z, FAN X, ZHANG J X, *et al.* Direct observation of charge transfer between molecular heterojunctions based on inorganic semiconductor clusters [J]. *Chem. Sci.*, 2020,11(16):4085-4096.
- [36] LI Y M, QI S, LI P L, *et al.* Research progress of Mn doped phosphors [J]. *RSC Adv.*, 2017,7(61):38318-38334.
- [37] ADACHI S. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications; a review [J]. *J. Lumin.*, 2018,202:263-281.
- [38] ZHOU Q, DOLGOV L, SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn^{2+} and Mn^{4+} red phosphors; synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(11):2652-2671.
- [39] BRIK M G, 马崇庚, SRIVASTAVA A M, 等. 用于固态照明的 Mn^{4+} 离子光谱学 [J]. *发光学报*, 2020,41(9):1011-1029. BRIK M G, MA C G, SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn^{4+} ions for solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(9):1011-1029. (in Chinese)
- [40] QU B Y, ZHOU R L, WANG L, *et al.* How to predict the location of the defect levels induced by 3d transition metal ions at octahedral sites of aluminate phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(1):95-103.
- [41] WANG L, ZHAO J, ZHAO N, *et al.* Quantitative insights into the chemical trend of four-coordinated Mn^{2+} emission in inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2020,225:117399.
- [42] 陈肖慧, 季思航, 袁曦, 等. Mn 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿量子点的发光性质 [J]. *发光学报*, 2018,39(5):609-614. CHEN X H, JI S H, YUAN X, *et al.* Photoluminescence properties of Mn doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018,39(5):609-614. (in Chinese)

- [43] WEI Y L, JING J, SHI C, *et al.* High quantum yield and unusual photoluminescence behaviour in tetrahedral manganese (II) based on hybrid compounds [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2018, 5(10):2615-2619.
- [44] ADHIKARI S D, GURIA A K, PRADHAN N. Insights of doping and the photoluminescence properties of Mn-doped perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(9):2250-2257.
- [45] GONG L K, HU Q Q, HUANG F Q, *et al.* Efficient modulation of photoluminescence by hydrogen bonding interactions between inorganic $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ anions and organic cations [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(51):7303-7306.
- [46] SHE P F, MA Y, QIN Y Y, *et al.* Dynamic luminescence manipulation for rewritable and multi-level security printing [J]. *Matter*, 2019, 1(6):1644-1655.
- [47] MORAD V, CHERNIUKH I, PÖTTSCHACHER L, *et al.* Manganese(II) in tetrahedral halide environment: factors governing bright green luminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(24):10161-10169.
- [48] XU L J, LIN X S, HE Q Q, *et al.* Highly efficient eco-friendly X-ray scintillators based on an organic manganese halide [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):4329-1-7.
- [49] 吴越, 杨明, 王金云, 等. 锰(II)配合物发光材料与器件研究进展 [J]. *无机化学学报*, 2020, 36(6):1001-1013.
WU Y, YANG M, WANG J Y, *et al.* Recent process of luminescent materials and devices based on manganese(II) complexes [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2020, 36(6):1001-1013. (in Chinese)
- [50] QIN Y Y, SHE P F, HUANG X M, *et al.* Luminescent manganese(II) complexes: synthesis, properties and optoelectronic applications [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 416:213331.
- [51] WU T, ZHANG Q, HOU Y, *et al.* Monocopper doping in Cd-In-S supertetrahedral nanocluster *via* two-step strategy and enhanced photoelectric response [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(28):10250-10253.
- [52] ZUO T S, SUN Z P, ZHAO Y L, *et al.* The big red shift of photoluminescence of Mn dopants in strained CdS: a case study of Mn-doped MnS-CdS heteronanostructures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(19):6618-6619.
- [53] KIM D, MIYAMOTO M, NAKAYAMA M. Photoluminescence properties and energy transfer processes from excitons to Mn^{2+} ions in Mn^{2+} -doped CdS quantum dots prepared by a reverse-micelle method [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(9):094313-1-6.
- [54] NAG A, SARMA D D. White light from Mn^{2+} -doped Cds nanocrystals: a new approach [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(37):13641-13644.
- [55] YANG Y A, CHEN O, ANGERHOFER A, *et al.* Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(38):12428-12429.
- [56] PRADHAN N, PENG X G. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance *via* greener synthetic chemistry [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(11):3339-3347.
- [57] GRAF C, HOFMANN A, ACKERMANN T, *et al.* Magnetic and structural investigation of ZnSe semiconductor nanoparticles doped with isolated and core-concentrated Mn^{2+} ions [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(15):2501-2510.
- [58] CAO S, DAI C C, YAO S F, *et al.* Synthesis and optical properties of Mn^{2+} -doped Cd-In-S colloidal nanocrystals [J]. *J. Mater. Sci.*, 2020, 55(27):12801-12810.
- [59] LEE Y H, KIM D H, JU B K, *et al.* Decrease of the number of the isolated emission center Mn^{2+} in an aged ZnS: Mn electroluminescent device [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, 78(6):4253-4257.
- [60] BHARGAVA R N, GALLAGHER D, HONG X, *et al.* Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72(3):416-419.
- [61] BOL A A, MEIJERINK A. Long-lived Mn^{2+} emission in nanocrystalline ZnS: Mn^{2+} [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 58(24):R15997-R16000.
- [62] SUYVER J F, WUISTER S F, KELLY J J, *et al.* Luminescence of nanocrystalline ZnSe: Mn^{2+} [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2(23):5445-5448.
- [63] ZENG R S, RUTHERFORD M, XIE R G, *et al.* Synthesis of highly emissive Mn-doped ZnSe nanocrystals without pyrophoric reagents [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(6):2107-2113.
- [64] PU C D, MA J L, QIN H Y, *et al.* Doped semiconductor-nanocrystal emitters with optimal photoluminescence decay dynamics in microsecond to millisecond range: synthesis and applications [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2016, 2(1):32-39.
- [65] YANG X L, PU C D, QIN H Y, *et al.* Temperature- and Mn^{2+} concentration-dependent emission properties of Mn^{2+} -doped

- ZnSe nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019,141(6):2288-2298.
- [66] JUNG D R, SON D, KIM J, *et al.* Highly luminescent surface-passivated ZnS: Mn nanoparticles by a simple one-step synthesis [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008,93(16):163118-1-3.
- [67] ZHANG Y, LIAO W Q, FU D W, *et al.* Highly efficient red-light emission in an organic-inorganic hybrid ferroelectric: (pyrrolidinium) MnCl_3 [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015,137(15):4928-4931.
- [68] LIN J, WANG L, ZHANG Q, *et al.* Highly effective nanosegregation of dual dopants in a micron-sized nanocluster-based semiconductor molecular single crystal for targeting white-light emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(8):1645-1650.
- [69] WANG F, LIN J, ZHAO T B, *et al.* Intrinsic “vacancy point defect” induced electrochemiluminescence from coreless supertetrahedral chalcogenide nanocluster [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016,138(24):7718-7724.
- [70] WANG F, LIN J, YU S S, *et al.* Anti-site defects-assisted enhancement of electrogenerated chemiluminescence from *in situ* Mn^{2+} -doped supertetrahedral chalcogenide nanoclusters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(44):38223-38229.



林坚(1986-),男,浙江绍兴人,博士,副教授,2017年于苏州大学获得博士学位,主要从事半导体功能材料的合成与光电性能的研究。

E-mail: linjian@mail.usts.edu.cn